

# Modelleren van organische bulk heterojunctie zonnecellen

Ben Minnaert

Promotor: prof. dr. ir. M. Burgelman

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van

Doctor in de Ingenieurswetenschappen: Toegepaste Natuurkunde

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen

Voorzitter: prof. dr. ir. J. Van Campenhout

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Academiejaar 2007 - 2008



ISBN 978-90-8578-178-3  
NUR 910  
Wettelijk depot: D/2007/10.500/52

*Als je wil dat er iets gebeurt,  
wacht dan niet tot het gebeurt,  
maar zorg ervoor dat het gebeurt!*



**Promotor:**

Prof. dr. ir. M. Burgelman      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
Universiteit Gent

**Examencommissie:**

Prof. dr. P. Kiekens      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
(voorzitter)      Universiteit Gent

Prof. dr. ir. A. De Vos      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
(secretaris)      Universiteit Gent

Prof. dr. ir. M. Burgelman      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
Universiteit Gent

Prof. dr. ir. G. De Mey      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
Universiteit Gent

Prof. dr. ir. P. De Visschere      Faculteit Ingenieurswetenschappen  
Universiteit Gent

Prof. dr. D. Poelman      Faculteit Wetenschappen  
Universiteit Gent

Dr. ir. J. Poortmans      Department Director  
Solar & Organics  
IMEC

Universiteit Gent

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen (ELIS)

Sint-Pietersnieuwstraat 41

9000 Gent, België

T (+32) (0)9 264 33 66

F (+32) (0)9 264 35 94

Dit werk kwam tot stand in het kader van het IWT-SBO project  
030220 “Nanosolar” en het onderzoeksfonds van de Universiteit  
Gent (BOF-GOA).





# Dankwoord

Dank u Marc!

...omdat zonder u dit proefschrift er nooit was gekomen.  
Een betere promotor kon ik mij niet wensen!

Dank u Nanosolarianen!

... voor de vele presentaties die ik mocht geven. Door jullie wetenschappelijke feedback bruiste ik telkens weer van de nieuwe ideeën. Jullie zijn hét voorbeeld van een geslaagde samenwerking tussen verschillende onderzoeksgroepen. Speciale dank aan Tom, die als ervaren onderzoeker toch de tijd nam om mij als een nieuweling op weg te zetten.

Dank u Peter, Stefaan, Catelijne, Johan, Jonas, Gregor en Samira!

...omdat, met jullie als bureaugenoten, het steeds een plezier was om naar het labo te komen. Vooral de intrigerende discussies met Johan zal ik nooit vergeten.

Dank u ELIS-collega's!

...voor jullie ongelooflijke hulpvaardigheid die als voorbeeld kan tellen voor labo's over de hele wereld. In het bijzonder, bedankt Jeroen omdat je steeds tijd voor mij wou maken.

Dank u lieve vrienden en familie!

... voor het plezier en de vriendschap die ik gelukkig ook na mijn doctoraatsperiode van jullie mag ontvangen. Iedereen vermelden is onbegonnen werk, maar Wim, Wouter en Yvan verzwijgen zou een schande zijn. Bedankt allemaal!

Dank u Catherine!

...omdat je, allicht meer dan je beseft, steeds een enorme steun voor me bent.

Dank u lieve Liesbet!

...omdat je, een paar weken voor de deadline van dit proefschrift, (i) met me getrouwd bent, (ii) me drie weken meegesleurd hebt op een fantastische doctoraatsloze huwelijksreis, (iii) samen met me verhuisd bent naar ons eigen thuisje. Bedankt om te zijn wie je bent, samen met mij.

Ben  
28 november 2007



# Inhoud

Nederlandstalige samenvatting .....	1
English summary .....	7
Symbolen en afkortingen .....	11
Lijst van publicaties .....	17
§1: Zonne-energie als duurzame energiebron .....	19
§2: Organische zonnecellen .....	33
§3: Het modelleren van nanogestructureerde zonnecellen: de eenheidscel, het netwerkmodel en het effectieve medium model .....	59
§4: Het toevoegen van excitonen voor het modelleren van zonnecellen.....	101
§5: Empirische studie van de karakteristieken van de huidige generatie zonnecellen.....	119
§6: Rendementsstudie van de enkelvoudige organische zonnecel .....	131
§7: Rendementsstudie van de organische tandemzonnecel.....	171
§8: Conclusies .....	187



## Samenvatting

De wereldpopulatie verbruikt steeds meer energie. Momenteel wordt deze energie vooral geleverd door fossiele brandstoffen. Een groot nadeel van fossiele brandstoffen is dat hun aanwezigheid op de aarde eindig is. Bovendien zijn ze sterk vervuilend voor het milieu. Daarom moet er een alternatief komen om in onze energiebevoorrading te voorzien. Het staat buiten kijf dat deze energiebron duurzaam dient te zijn. Fotovoltaïsche zonne-energie bezit daarvoor een enorm potentieel. De aarde ontvangt op één dag meer dan voldoende zonne-energie om aan de wereldwijde energiebehoeften van één jaar te voldoen. Deze energiebron is oneindig beschikbaar, en kan overal ter wereld aangewend worden.

De reden dat fotovoltaïsche zonne-energie nog niet massaal aangewend wordt, is economisch. Elke kWh elektriciteit, geproduceerd via fotovoltaïsche zonnecellen, kost (afhankelijk van o.a. de regio) ongeveer vijf keer meer dan elektriciteits-opwekking met fossiele brandstoffen. Om competitief te worden, dient de prijs drastisch te dalen. Daarom bewandelt men vele paden om de kostprijs van een zonnecelmodule naar omlaag te krijgen.

Eén van die paden is het ontwikkelen van plastic zonnecellen, gebaseerd op organische materialen. Organische zonnecellen zijn goedkoop en makkelijk te produceren. Bovendien kunnen ze op flexibele substraten aangebracht worden, en is de energierugverdientijd veel minder dan bij klassieke Si-zonnecellen. Organische materialen zijn bovendien overvloedig aanwezig en milieuvriendelijk.

Er zijn echter twee belangrijke drempels die moeten overwonnen worden opdat organische zonnecellen competitief zouden worden met andere energiebronnen. Enerzijds is er de teleurstellende stabiliteit, en anderzijds de (voorlopig) te lage

efficiëntie. Dit proefschrift tracht door het modelleren van organische zonnecellen een beter inzicht te krijgen in de interne processen van de cel. Zo krijgen we inzicht in oorzaken van knelpunten, en geven we richtlijnen om het zonnecelrendement te verbeteren.

In organische zonnecellen leidt fotonabsorptie niet onmiddellijk tot een vrij elektron-gatpaar. Als tussenstap wordt een exciton gecreëerd, dat dient gedissocieerd te worden alvorens het kan bijdragen tot de stroom. In hoofdstuk twee karakteriseren we zo'n organische zonnecel met een rendement van 1,3 % in het zonnecellabo van de Universiteit Gent.

In hoofdstuk drie ontwikkelen we modellen die toepasbaar zijn op nanogestructureerde zonnecellen in het algemeen. We starten daartoe op microscopische schaal met het concept van de eenheidscel die we gebruiken om op macroscopische schaal een nanogestructureerde zonnecel voor te stellen met enerzijds een netwerkmodel, en anderzijds een effectief medium model. Het netwerkmodel heeft het voordeel dat het intuïtief is, terwijl het effectieve medium model makkelijk toe te passen is met een numerieke zonnecelsimulator. We tonen aan dat beide modellen equivalent zijn met elkaar. Op basis van deze modellen bewijzen we dat, bij belichting vanaf de  $p$ -zijde, de weerstand van het  $n$ -netwerk niet cruciaal is, en zelfs gunstig kan zijn, terwijl weerstand in het  $p$ -netwerk erg ongunstig is voor de cel. Dit kan een verklaring vormen voor de slechtere prestatie van "droge" of vastestof zonnecellen, vergeleken met "natte" of Grätzel cellen.

Onze modellen geven aan dat de efficiëntie monotoon stijgt met toenemende mobiliteit van de ladingsdragers. Verder tonen we aan dat de zwakke absorptie van de zonnestraling een oorzaak is van het povere rendement. We onderzoeken de invloed van de celdikte en van de absorptiekenmerken. Een dikkere cel dan deze die we gekarakteriseerd hebben, zou het rendement doen toenemen met bijna een kwart, vermits meer licht zou geabsorbeerd worden. Verder merken we op dat de optimale dikte verschuift naar grotere waarden naarmate de mobiliteit van de ladingsdragers toeneemt.

In hoofdstuk vier breiden we het standaard halfgeleider-modellieren van zonnecellen uit met excitonen. Onze numerieke berekeningen tonen aan dat de cellen goed kunnen presteren, zelfs als het licht enkel excitonen en geen vrije elektron-gat paren genereert. De voorwaarden daarvoor zijn dat er voldoende excitondissociatie plaatsvindt (waar ook in de cel) en dat zowel de elektron- als de excitondiffusielengte groter zijn dan de dikte van de eenheidscel.

Via een empirische studie van verschillende bulk heterojunctie zonnecellen komen we in hoofdstuk vijf tot de conclusie dat niet de openklemspanning, maar de kortsluitstroom de beperkende factor is om met de huidige stand van de technologie hogere rendementen te bereiken. Verder bepalen we een empirische drempel (nl. 0,2 eV) tussen de LUMO's van donor en acceptor die noodzakelijk is voor de dissociatie van het exciton naar een vrij elektron-gat paar. Omwille van de verschillende technologische toestand van de cellen, werd geen relatie gevonden tussen de openklemspanning en de interface bandgap.

In hoofdstuk zes bestuderen we één van de belangrijkste knelpunten voor de doorbraak van organische zonnecellen: het rendement. We gaan op zoek naar de bovengrens voor het rendement van de enkelvoudige organische cel, niet zozeer om een getal te plakken op deze bovengrens, maar wel om uit deze berekeningen een idee te krijgen hoe de ideale organische zonnecel eruit moet zien. Zo willen we materiaalontwikkelaars een leidraad geven voor het produceren van de ideale fotonvoltaïsche materialen.

We tonen aan dat voor organische materialen rekening moet gehouden worden met een beperkt absorptievenster, waardoor de ideale bandgap hogere waarden aanneemt dan de 1,1 eV die geldt voor anorganische materialen. Dit is goed nieuws vermits de productie van geschikte organische lage-bandgap materialen problemen met zich meebrengt.

Omdat een bulk heterojunctie organische zonnecel niet uit één, maar uit twee actieve materialen bestaat, berekenen we data

voor vele HOMO-LUMO-combinaties. Een belangrijke conclusie is dat het hoogste rendement wordt bereikt wanneer de LUMO van het *n*-materiaal zo dicht mogelijk gelegen is bij de LUMO van het *p*-materiaal. We stellen ook vast dat wanneer niet één, maar beide materialen licht absorberen, de maximaal bereikbare efficiëntie dezelfde is als in het geval waarbij slechts één materiaal licht absorbeert. Hogere rendementen worden echter bereikt voor materialen met niet-optimale energieniveaus.

Tenslotte houden we nog rekening met het obligate LUMO-verschil, nodig voor excitondissociatie. Dit leidt onmiddellijk tot een relatief rendementsverlies van 18 %. Indien we alle niet-idealiteiten in beschouwing nemen, leidt een realistisch en een optimistisch scenario respectievelijk tot een rendement van 5,8 % en 15,2 %, bij respectievelijk ideale bandgaps van 1,9 en 1,6 eV.

Deze resultaten geven aan dat organische bulk heterojunctie zonnecellen het potentieel hebben om de grens van de 10 % efficiëntie te doorbreken, wat wenselijk is om commercieel door te breken. Dit kan echter enkel gebeuren door het ontwikkelen van geschikte materiaalcombinaties waarbij het LUMO-verschil tussen donor en acceptor zo klein mogelijk is, terwijl er toch nog voldoende excitondissociatie mogelijk blijft.

In hoofdstuk zeven tenslotte bestuderen we organische tandem zonnecellen. Een tandemzonnecel, bestaande uit twee deelcellen, kan in het ideale geval maximaal een rendement van 65,4 % bereiken, bij bandgaps van  $E_{g1} = 1,5$  eV en  $E_{g2} = 0,7$  eV. Vergeleken met het maximum voor een enkelvoudige zonnecel, is dit een rendementswinst van 1/3 relatief. Bij een tandemzonnecel echter is een absorptievenster van 400 nm voldoende, waardoor de optimale bandgaps naar hogere energieën verschuiven:  $E_{g1} = 1,7$  eV en  $E_{g2} = 1,1$  eV. De hoogste efficiëntie wordt opnieuw bereikt wanneer de LUMO's van beide *p*-type materialen zo dicht mogelijk liggen bij de LUMO's van hun naburige *n*-type materialen. Dit LUMO-verschil moet wel voldoende groot zijn om excitondissociatie mogelijk te maken in de organische zonnecel. Indien we dit verschil gelijk

stellen aan de empirische drempel van 0,2 eV, dan daalt het celrendement 17 % relatief, vergeleken met een cel zonder LUMO-verschil. Ook tonen we aan dat het voor een tandemstructuur noodzakelijk is dat de interface bandgap  $E_{i1}$  van de eerste deelcel groter is dan de interface bandgap  $E_{i2}$  van de tweede deelcel. In een realistisch scenario zou 10 % haalbaar moeten zijn, terwijl in een optimistisch scenario 23 % mogelijk wordt.





# Summary

The world population consumes more and more energy. Nowadays, this energy is delivered by fossil fuels. A big disadvantage of fossil fuel is that their presence on Earth is limited. Moreover, fossil fuels are very contaminating for the environment. An alternative is necessary for our energy supply, en there is no doubt that this alternative has to be renewable. Photovoltaic energy has an enormous potential. The Earth receives on one day enough solar energy to supply the whole world with one year of energy. This energy source is unlimited, and can be used everywhere in the world.

The reason that photovoltaic power is not yet massively used is economical. Every kWh electricity produced with photovoltaic solar energy costs (depending on the region) five times more than electricity production with fossil fuels. To become competitive, the costs have to decrease drastically.

One way to decrease the costs is the development of plastic solar cells. Organic solar cells are cheap, and easy to produce. They can be deposited on flexible substrates and the energy payback time is much less then for a classical silicon solar cell. Moreover, organic materials are abundant and environment friendly.

However, there are two important thresholds preventing competition of organic solar cells with other energy sources. The stability of the cells is disappointing, and the efficiency is (for now) too low. This thesis tries to get a better insight in the internal processes in the cells by modelling organic solar cells. In this way, we identify bottlenecks and give directions to improve the solar cell efficiency.

Photon absorption in organic solar cells does not immediately lead to a free electron-hole pair. First, an exciton is created that

has to be dissociated before it can contribute to the current. In chapter two, we characterize an organic cell with an efficiency of 1.3 % in the solar cell laboratory of Gent University.

In chapter three, we develop models which are applicable to nanostructured solar cells in general. We start at a microscopic scale with the concept of a unit cell, which we use to represent on a macroscopic scale a nanostructured solar cell by, on the one hand a network model, and on the other hand an effective medium model. The network model has the advantage that it is intuitive, and the effective medium model is easy to apply with a numerical solar cell simulator. We demonstrate that both models are equivalent. With those models, we prove that, when illuminating the  $p$ -side, the resistance of the  $n$ -network is not crucial, and can even be beneficial. However, the resistance of the  $p$ -network is very detrimental for the solar cell. This can be an explanation why “dry” or solid state solar cells perform worse than “wet” or Grätzel cells.

Our models demonstrate that the efficiency increases monotonically with increasing mobility of the charge carriers. We demonstrate that the weak absorption of solar irradiation is a cause of the bad efficiency. We investigate the influence of the cell thickness and of the absorption characteristics. A thicker cell than the one we characterized would improve the efficiency with a quarter, because more light can be absorbed. We also demonstrate that the optimal thickness shifts towards higher values if the mobility of the charge carriers increases.

In chapter four, we extend the standard semiconductor modelling of solar cells with excitons. Our numerical calculations show that a solar cell can perform well, even if the light only generates excitons and no electron-hole pairs. The conditions are that enough exciton dissociation is taking place (wherever in the cell), combined with both the electron as the exciton diffusion length being longer than the thickness of the unit cell.

We conclude in chapter five via an empirical study of different bulk heterojunction solar cells that, with the current state of technology, not the open circuit voltage, but the short circuit current is the limiting factor for reaching higher efficiencies. We determine an empirical threshold (i.e. 0.2 eV) between the LUMO's of donor and acceptor, necessary for exciton dissociation. Because of the different technological states of the different solar cells in our empirical study, no relation was found between the open circuit voltage and the interface bandgap.

In chapter six, we study one of the most important bottlenecks for the breakthrough of organic solar cells: the efficiency. We search for the upper limit of the efficiency of a single junction organic cell. Not really because we want to put a number on this upper limit, but we want to give directions for producing the perfect solar cell materials.

We demonstrate that, for organic materials, one has to take into account the small absorption window, by which the ideal bandgap shift to higher values than the 1.1 eV for inorganic materials. This is good news, because the production of suitable organic low bandgap materials is difficult.

Because a bulk heterojunction organic solar cell does not exist out of one material, but of two active materials, we calculate data for many HOMO – LUMO combinations. An important conclusion is that the highest efficiency is reached when the LUMO of the acceptor is as close as possible to the LUMO of the donor. We also show that, when not one, but both materials absorb light, the maximal achievable efficiency does not increase, but higher efficiencies are reached for materials with non-optimal energy levels.

We also have to take into account the LUMO-difference, necessary for exciton dissociation. This leads to a relative efficiency loss of 18 %. Taking into account all non idealities, a realistic and optimistic scenario leads to an efficiency of respectively 5.8 % and 15.2 %, at ideal bandgaps of respectively 1.9 and 1.6 eV.

These results indicate that organic bulk heterojunction solar cells have the potential to break the 10 % border, which is desirable to become commercially competitive. However, the only way this can happen is by developing suitable material combinations where the LUMO-difference between donor and acceptor is as small as possible, while still enough exciton dissociation remains possible.

In chapter seven, we discuss organic tandem solar cells. In an ideal scenario, an efficiency of 65.4 % can be reached with a tandem cell with bandgaps  $E_{g1} = 1.54$  eV and  $E_{g2} = 0.71$  eV. This is an efficiency gain of one third relative compared to a single junction solar cell. However, for an organic tandem solar cell, an absorption window of 400 nm is sufficient, causing the optimal bandgaps to shift to higher energies:  $E_{g1} = 1.7$  eV and  $E_{g2} = 1.1$  eV. The highest efficiency is again reached when the LUMO's of both *p*-materials are as close as possible to the LUMO's of their neighbouring *n*-materials. But, of course, this LUMO-difference has to be high enough to ensure exciton dissociation. If we consider the empirical threshold from chapter five, the efficiency decreases 17 % relative, compared with a cell without LUMO-differences.

We demonstrate that it is necessary in a tandem configuration that the interface bandgap of the first cell is bigger than the interface bandgap of the second cell. In a realistic scenario, an efficiency of 10 % should be possible, whereas in an optimistic scenario, an efficiency of 23 % can be reached.

## Symbolen en afkortingen

$\alpha$	absorptiecoëfficiënt
$\Delta$	verschil
$\epsilon_s$	relatieve permittiviteit
$\epsilon_0$	permittiviteit van het vacuüm
$\eta$	rendement, efficiëntie
$\lambda$	golflengte
$\lambda_g$	cut-off golflengte
$\mu_n$	elektronenmobiliteit
$\mu_p$	gatenmobiliteit
$\nu$	frequentie
$\rho$	ladingsdichtheid
$\tau$	levensduur
$\phi$	elektrostatische potentiaal
$\Phi$	werkw functie
$\Phi_0$	invallende fotonflux
$\chi$	elektronenaffiniteit
$a$	breedte
$A$	oppervlakte
$A$	absorptie
A.M.	luchtmasa (“air mass”)
APCE	“absorbed photon to current conversion efficiency”, interne quantum efficiëntie
$b$	exciton bindingsparameter
$b_s$	exciton bindingsparameter aan het oppervlak
BBL	benzimidazobenzophenanthroline ladder
C	capaciteit
$C_{x/eh}$	conversie van excitonen naar $eh$ -paren
$C_{60}$	buckminsterfullereen
C8-PPV-BT	poly((dioctyloxyphenylene vinylene)-alt-2, 1, 3, benzothiadiazole)
CB	conductieband
CIGS	koper indium gallium sulfide/selenide

CuPc	koper phthalocyanine
$d$	dikte
$D$	diffusieconstante
DExx	poly(phenylene vinylene)-poly(phenylene ethynylene-copolymeer
DSH	kleurstofheterojunctie (“dye sensitized heterojunction”)
DSSC	kleurstofzonnecel (“dye sensitized solar cell”)
$e$	elektron
$E$	energie
$E$	elektrisch veld
$E_b$	excitonbindingsenergie
$E_C$	energie van de conductieband
$E_{Fn}$	ferminiveau elektronen
$E_{Fp}$	ferminiveau gaten
$E_g$	bandgap, bandafstand, verboden zone
$E_{g,i}$	interface bandgap
$E_{g,n}$	bandgap van het $n$ -type materiaal
$E_{g,opt}$	optische bandgap
$E_{g,p}$	bandgap van het $p$ -type materiaal
$E_{i1}$	interface bandgap van de eerste deelcel
$E_{i2}$	interface bandgap van de tweede deelcel
$E_V$	energie van de valentieband
EMM	effectief medium model
EQE	externe quantum efficiëntie
eta	extremely thin absorber
$f$	spanningsfactor
$FF$	vulfactor
$g$	generatie
$G$	generatie
$G_{sh}$	shunt geleidbaarheid
$h$	gat
$h$	constante van Planck
HOMO	“highest occupied molecular orbital”
$I$	elektrische stroom
$I_{max}$	maximale elektrische stroom
$I_{sc}$	kortsluitstroom
IPA	isopropanol

IPCE	“incident photon to current conversion efficiency”, externe quantum efficiëntie
IQE	interne quantum efficiëntie
ITO	indium tin oxide
$J$	stroomdichtheid
$J_e$	elektronenstroomdichtheid
$J_h$	gatenstroomdichtheid
$J_L$	lichtstroomdichtheid
$J_{sc}$	kortsluitstroomdichtheid
$k$	constante van Boltzmann
$L$	lengte
$L_e$	diffusielengte elektronen
$L_x$	diffusielengte excitonen
LUMO	“lowest unoccupied molecular orbital”
max	maximum
MDMO-PPV	poly(2-methyloxy, 5-(3,7-dimethyloctyloxy)) para phenylene-vinylene
MEH-PPV	poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)
min	minimum
$n$	elektronenconcentratie
$n_1$	idealiteitsfactor
$n_2$	idealiteitsfactor
$n_{eq}$	evenwichtsconcentratie
$n_i$	intrinsieke ladingsconcentratie
$N$	aantal ladingen
$N(E)$	foton flux
$N_A$	toestandsdichtheid acceptoren
$N_C$	toestandsdichtheid conductieband
$N_D$	toestandsdichtheid donoren
$N_V$	toestandsdichtheid valentieband
NM	netwerk model
$p$	gatenconcentratie
$P$	vermogen
$P_{in}$	optisch ingangsvermogen
$P_{max}$	maximum elektrisch uitgangsvermogen
P3DDT	poly(3-dodecylthiophene)
P3HT	poly(3-hexylthiophene)
P3OT	poly(3-octylthiophene)

PCBM	[6,6]-phenyl-C <sub>61</sub> -butyric acid methyl ester
PCNEPV	poly(oxa-1,4-phenylene-(1-cyano-1,2-vinylene)- (2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4- phenylene)-1,2-(2-cyanovinylene-1,4-phenylene
PEDOT/PSS	poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)
PF(D)TBT	poly(2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt- 5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))
PPAV-HH-PPV	poly(phenylimino-1,4-phenylene-1,2- ethenylene-2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene- 1,2-ethenylene-1,4-phenylene)
PPE-PPV	poly(phenylene vinylene)-poly(phenylene)
PPV	poly(p-phenylenevinylene)
PTCBI	3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole
PTPTB	poly-N-dodecyl-2,5-bis(2'-thienyl)pyrrole-2,1,3- benzothiadiazole
PTV	poly(2,5-thienylene vinylene)
PV	bisbenzimidazo(2,1-a:1',2'-b')anthera(2,1,9- def;6,5,10-d'e'f')diisoquinoline-6,11-dione
$q$	eenheid van elektrische lading
$QE$	quantum efficiëntie
QNR	quasi neutraal gebied ("quasi neutral region")
$r$	straal
$R_{\square}$	vierkantsweerstand
$R_{int}$	interne weerstand
$R_s$	serieweerstand
$R_{sh}$	shuntweerstand
$S_e$	oppervlakterecombinatiesnelheid van elektronen
$S_i$	interface recombinatiesnelheid
$S_x$	oppervlakterecombinatiesnelheid van excitonen
SCAPS	solar cell capacitance simulator in 1-D
SCL	ruimteladingslaag ("space charge layer")
SRH	Shockley-Read-Hall
T	absolute temperatuur
$T$	optische transmissie
$U$	recombinatiesnelheid



## Symbolen en afkortingen

---

$V$	elektrische spanning
$V_{bi}$	ingebouwde potentiaal, diffusiepotentiaal
$V_{max}$	maximale elektrische spanning
$V_{oc}$	openklemspanning
$v_{th}$	thermische snelheid
VB	valentieband
$W$	depletiebreedte
$W_p$	wattpiek
$x$	positie
$y$	positie
ZnPc	zink phthalocyanine



## Lijst van publicaties

### *Internationale tijdschriften*

- [1] B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman, “An effective medium model versus a network model for nanostructured solar cells”, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 735-741
- [2] M. Burgelman, B. Minnaert, “Including excitons in semiconductor solar cell modelling”, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 214-218
- [3] B. Minnaert, M. Burgelman, “Empirical study of the characteristics of current-state organic bulk heterojunction solar cells”, *European Physical Journal - Applied Physics*, Vol. 38 (2), (2007) 111-114
- [4] B. Minnaert, M. Burgelman, “Efficiency potential of organic bulk heterojunction solar cells”, *Special Issue Organic Photovoltaics, Progress in Photovoltaics, Research and Applications. Status: ingediend en aanvaard mits kleine aanpassingen.*

### *Bijdrage tot boeken*

- [5] M. Burgelman, B. Minnaert, C. Grasso, “Device modeling of nanostructured solar cells”, in *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, T. Soga (editor), Elsevier, Amsterdam, Chapter 2, pp. 45-80, 2006

### *Conferentiepublicaties*

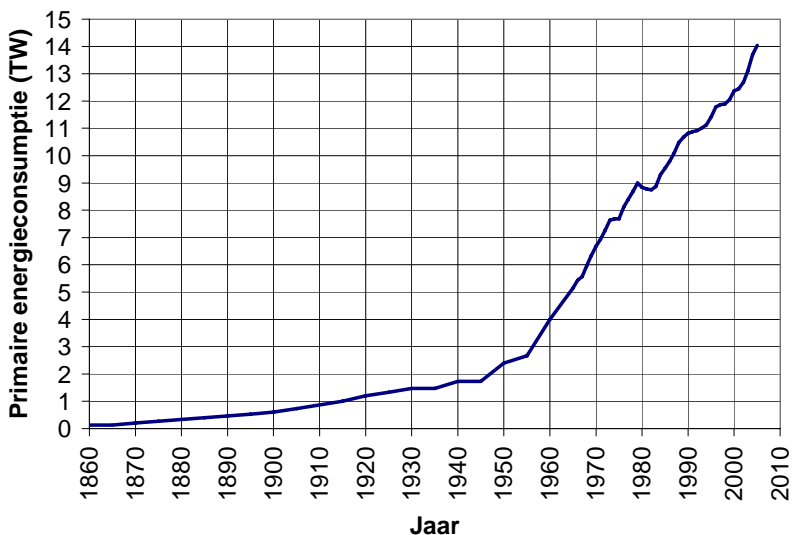
- [6] B. Minnaert, M. Burgelman, “Modeling of nanostructured photovoltaics: the network model and the effective medium model”, 6th FirW PhD Symposium, Gent, Belgium (2005)
- [7] J. Poortmans, T. Aernouts, D. Cheyns, H. Gommans, P. Vanlaeke, S. Verlaak, P. Heremans, D. Vanderzande, L. Lutsen, J. Manca, P. Adriaensens, M. Burgelman, B.

- Minnaert, E. Goovaerts, G. Janssen, A. Aguirre, S. Van Doorslaer. "Organic solar cell strategy and developments in Flanders". Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany. WIP. 2006. 23-28
- [8] B. Minnaert, M. Burgelman, "The upper limit for the efficiency of organic solar cells: will organic photovoltaics be able to compete with traditional solar cells?", 7th FirW PhD Symposium, Gent, Belgium (2006)
- [9] B. Minnaert, M. Burgelman, "Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells", Proceedings of NUMOS, pp. 327-339, Gent, Belgium (2007)
- [10] M. Burgelman, J. Verschraegen, B. Minnaert, J. Marlein, "Numerical simulation of thin film solar cells: practical exercises with SCAPS", Proceedings of NUMOS, pp. 357-366, Gent, Belgium (2007)
- [11] B. Minnaert, M. Burgelman, "Influence of the energy levels on the efficiency of organic bulk heterojunction solar cells". Status: gepresenteerd en ingediend voor de Proceedings van de "22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition", Milano, Italy, 3-7 Sept. 2007

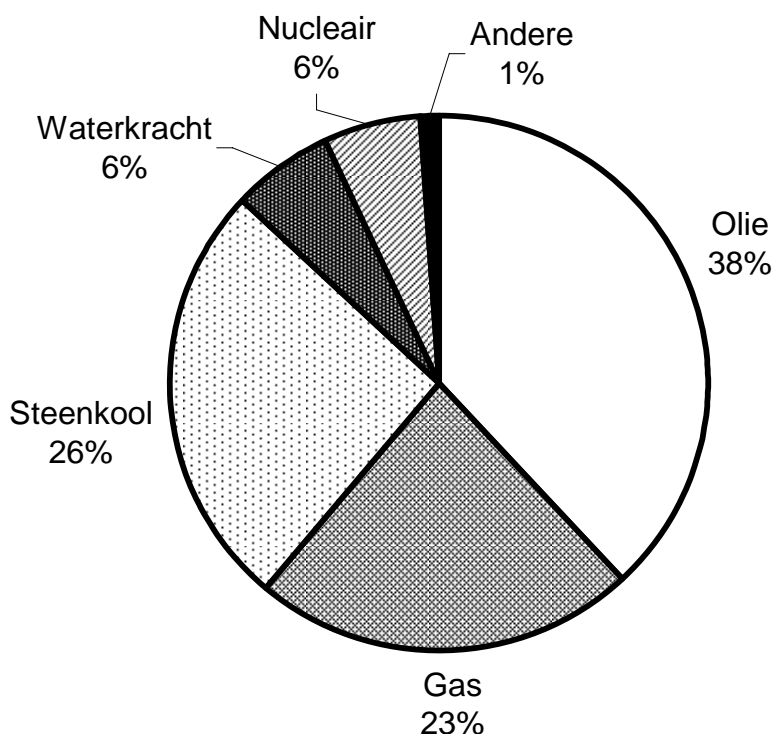
## Hoofdstuk 1: Zonne-energie als duurzame energiebron

### 1.1 De noodzaak van duurzame energieproductie

De wereldpopulatie verbruikt steeds meer en meer energie. De wereldwijde primaire energieconsumptie wordt vandaag de dag geschat op ruim 14 TW, en de sterke toename is opmerkelijk (figuur 1.1) [1] [2]. Op veertig jaar tijd is het energieverbruik verdriedubbeld; het laatste decennium steeg de energieconsumptie met maar liefst 23 %. Gelet op de toenemende bevolkingsaan groei, en de snel stijgende energiebehoeften van groeilanden in Azië, Afrika en Zuid-Amerika, zal deze energievraag niet minderen. Integendeel, de nood aan energie zal de komende decennia enkel maar toenemen.



Figuur 1.1: De evolutie van de wereldwijde primaire energieconsumptie (in TW) vanaf 1860. De laatste 10 jaar steeg de energieconsumptie met 23 %. [1] [2]



Figuur 1.2: Wereldwijde procentuele verdeling van de energieconsumptie naar herkomst in 2004. Andere omvat o.a. geothermische energiebronnen, wind- en zonne-energie [3].

Momenteel wordt deze energie vooral geleverd door fossiele brandstoffen (figuur 1.2) [3]: 87 % van de energie wordt geproduceerd door olie, steenkool en gas. De rest van de energie is vooral afkomstig van kernsplijting en waterkrachtcentrales. Een groot nadeel van fossiele brandstoffen is dat hun aanwezigheid op de aarde eindig is. Omdat de reserves in de bodem en het toekomstige energieverbruik moeilijk in te schatten zijn, circuleren er verschillende ramingen over de tijd die ons nog rest met fossiele brandstoffen. Volgens [4] zou olie over 40 jaar volledig opgebruikt zijn, aardgas over 65 jaar, en steenkool zou nog 165 jaar als brandstof kunnen gebruikt worden. Wat echter belangrijker is dan een precieze datum voor het einde van dit tijdperk, is het besef dat het einde nadert.

Vermits de voorraad fossiele brandstoffen eindig is, zijn er in de toekomst andere middelen nodig om aan onze energiebehoeften te voldoen. Maar het vereist tijd om 87 % van onze energiebronnen te vervangen door andere, en om die omschakeling zo vlekkeloos mogelijk te laten verlopen dient ze reeds vandaag te starten.

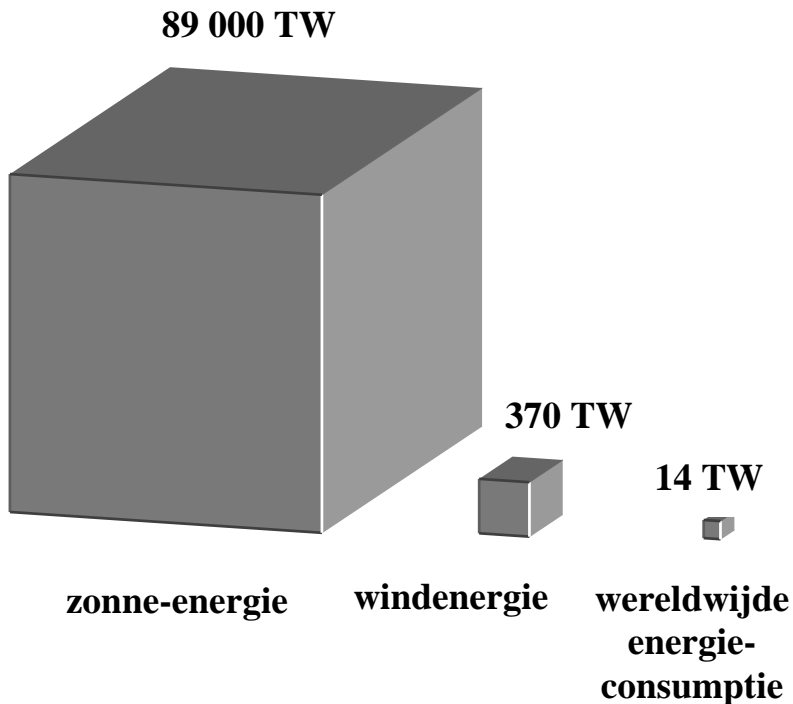
Bovendien hebben fossiele brandstoffen twee grote nadelen voor het milieu. Eerst en vooral komen bij de energieproductie toxische stoffen vrij (zwavel- en stikstofoxide). Ten tweede wordt koolstofdioxide geproduceerd. Hoewel dit laatste niet toxisch is, is het een belangrijk broeikasgas en daardoor een belangrijke oorzaak van de antropogene opwarming van de aarde.

Het staat buiten kijf dat elk toekomstig alternatief voor onze energiebevoorrading duurzaam dient te zijn. De meest gangbare definitie voor “duurzame ontwikkeling” vinden we in het beroemde Brundtland-rapport van 1987 [5]. “Duurzame ontwikkeling” wordt daar gedefinieerd als “de ontwikkeling die aansluit op de behoeften van het heden zonder het vermogen van toekomstige generaties om in hun eigen behoeften te voorzien in gevaar te brengen.”

Een alternatief voor de fossiele brandstoffen is kernsplitsing, een proces waarbij geen grote hoeveelheden koolstofdioxide vrijkomen. Hoewel de energievoorraad in J van geschikte splijtstoffen groter is dan voor de fossiele brandstoffen, is deze ook eindig, en daarom kan kernenergie niet als een volwaardige toekomstige energiebron aanzien worden. Bovendien is kernenergie allesbehalve duurzaam. Eerst en vooral heerst er een groot stockeerprobleem voor de radioactieve splijtstoffen die vrijkomen bij de energieproductie. Toekomstige generaties opzadelen met afval dat nog vele duizenden jaren radioactief zal blijven, kan men bezwaarlijk duurzaam noemen. Bovendien kunnen de gevolgen van vrijgekomen radioactieve straling door ongelukken of technische defecten catastrofaal zijn voor de wijde omgeving. Extra veiligheidsmaatregelen, of de zgn. “nieuwe generatie kerncentrales” kunnen dit gevaar niet laten

verdwijnen, vermits dit gevaar inherent is aan het kernsplijtingsproces.

Omwille van de eindigheid en de milieuproblemen van fossiele brandstoffen en kernsplitsing, is er nood aan andere energiebronnen, meer bepaald aan duurzame energiebronnen. Deze hebben, naast ecologische voordelen, nog meer pluspunten. Het afbouwen van fossiele brandstoffen, en het diversifiëren van duurzame energiebronnen kan aanleiding geven tot meer economische en politieke stabiliteit. Landen worden op die manier minder afhankelijk van andere regio's, en kunnen zelf voorzien in hun energiebehoeften.

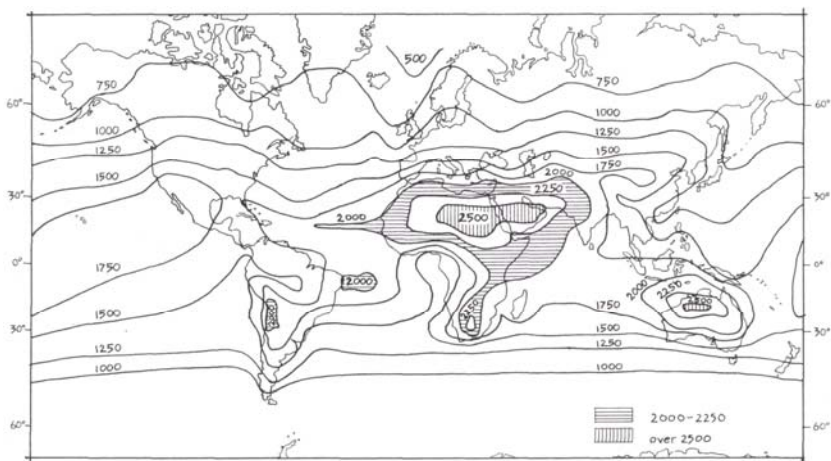


Figuur 1.3: Grafische voorstelling van de beschikbare energieflex en -consumptie. Het volume stelt respectievelijk de hoeveelheid beschikbare zonne- en windenergie, en de wereldwijde energieconsumptie voor [6].



## 1.2 De voordelen van zonne-energie

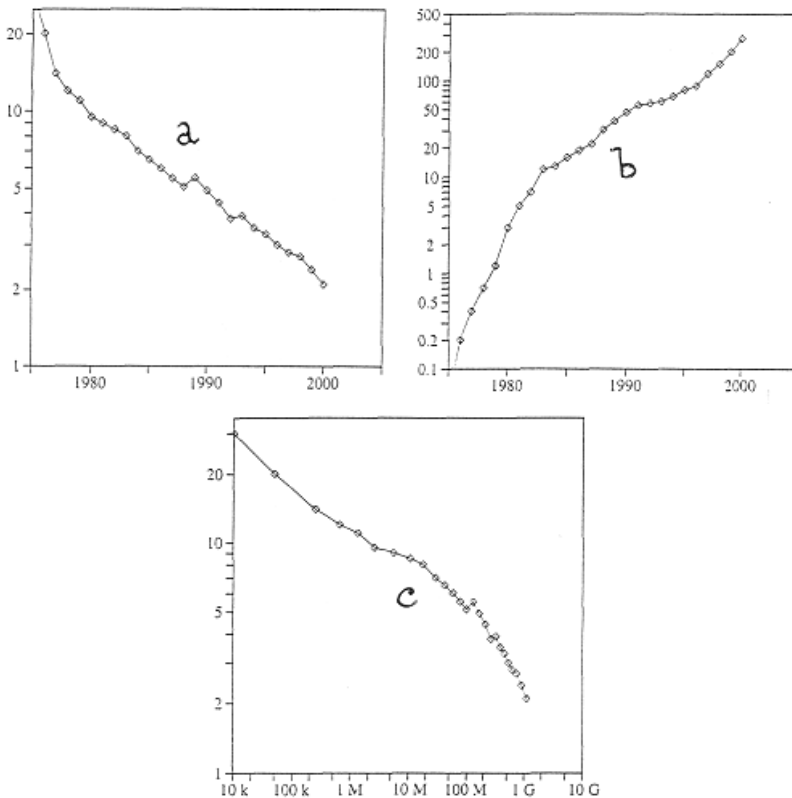
Vandaag is waterkracht veruit de belangrijkste leverancier van duurzame energie [7]. Ver daarachter volgen, in volgorde van geproduceerd vermogen, biomassa, thermische zonne-energie, windenergie, geothermische energie, en fotovoltaïsche zonne-energie. Nochtans bezit zonne-energie een enorm potentieel (figuur 1.3). De aarde ontvangt op één dag meer dan voldoende zonne-energie om aan de wereldwijde energiebehoeften van één jaar te voldoen. Verder is deze energiebron ook oneindig, en is er geen gevaar voor uitputting.



Figuur 1.4: Wereldkaart van de gemiddelde jaarlijkse totale zonne-instraling in kWh/m<sup>2</sup>.jaar [8].

Zonne-energie is een energievorm die overal ter wereld kan aangewend worden. De zonne-instraling is vrij eerlijk verdeeld over de wereld (figuur 1.4). Tussen de bevolkte regio's met de meeste en minste zonne-instraling zit slechts een verschil in zonne-instraling, en dus van elektriciteitsproductie, van een factor twee à drie. Dit verschil valt goed mee als we dit vergelijken met andere energievormen. Voor windenergie kan er tussen twee verschillende regio's een verschil zijn van een factor 100 [9]. Ook geschikte plaatsen voor grootschalige waterkrachtcentrales en geothermische centrales zijn niet overal

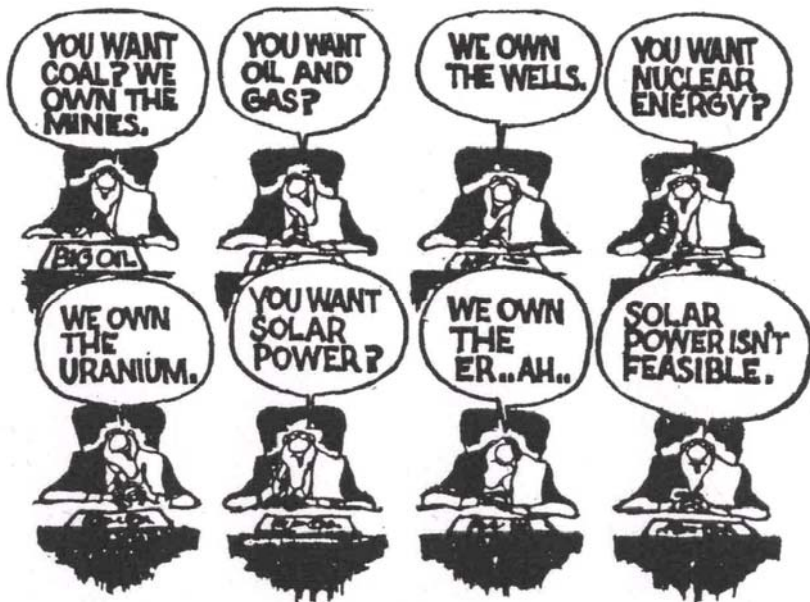
even sterk aanwezig. En het hoeft geen betoog dat niet elk land beschikt over voldoende olie-, gas-, steenkool- of uraniumvoorraden. Met thermische en fotonvoltaïsche zonne-energie zou elk land in z'n eigen energiebehoeften kunnen voldoen, zonder afhankelijk te moeten zijn van andere landen.



Figuur 1.5: De evolutie van (a) de zonnecelprijs in  $\$/W_p$  in functie van de tijd, (b) het productievolume in  $MW_p/\text{jaar}$  in functie van de tijd, (c) de zonnecelprijs in  $\$/W_p$  in functie van het cumulatief productievolume in  $MW_p$  (d.i. de leercurve). Een paneel van 1  $W_p$  (wattpiek) geeft onder standaard meetcondities (A.M.1,5; 1000  $W/m^2$ ) precies 1 W elektrisch vermogen af [10].

Fotovoltaïsche zonne-energie heeft nog voordelen. Zo is er, in tegenstelling tot bvb. windenergie, geen geluidshinder of visuele

hinder. De vraag rijst waarom, ondanks de vele voordelen, zonne-energie nog onvoldoende op grote schaal wordt toegepast. De reden is economisch: zonnecellen zijn (nog) te duur. We hebben een typisch kip-en-ei-probleem: te weinig mensen kopen zonnepanelen omdat de prijs te hoog is, en de prijs is te hoog omdat de vraag te klein is. Nochtans stijgt de productie elk jaar spectaculair. De afgelopen twintig jaar werd er jaarlijks ruwweg een kwart meer geproduceerd dan het jaar voordien (figuur 1.5b) [10]. Naarmate het productievolume stijgt, en zonnemodules meer en meer in massaproductie gaan, daalt de prijs, elk jaar zo'n 8 % (figuur 1.5a). Dit wordt ook geïllustreerd in figuur 1.5c, die de leercurve weergeeft.

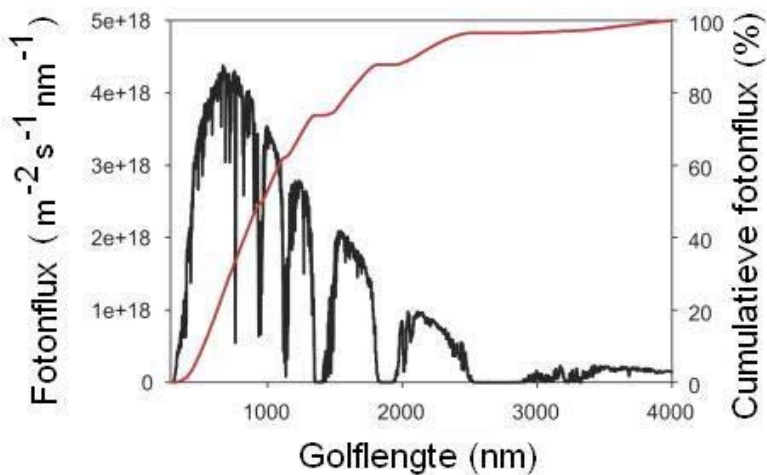


Figuur 1.6: Ook industriële belangen belemmeren de opkomst van zonne-energie [11].

Ondanks deze forse prijsdalingen, kost elke joule elektriciteit, geproduceerd via fotovoltaïsche zonnecellen, vandaag nog steeds (afhankelijk van o.a. de regio) ongeveer vijf keer meer dan elektriciteitsopwekking met fossiele brandstoffen. Slechts dankzij subsidies van overheden kan fotovoltaïsche zonne-

energie (in niet-afgelegen gebieden) vandaag competitief zijn met conventionele vormen van elektriciteitsopwekking.

### 1.3 Het zonnenspectrum



Figuur 1.7: De fotonflux van de zon (A.M. 1,5) in functie van de golflengte. De cumulatieve fotonflux is weergegeven op de rechteras als percentage van het aantal geabsorbeerde fotonen bij een bepaalde bandgap [12].

De zonne-instraling juist buiten de atmosfeer van de Aarde bedraagt 1353 W/m<sup>2</sup>. Wanneer het zonlicht door de atmosfeer reist, wordt een deel van het licht geabsorbeerd in bepaalde intervallen van het spectrum, afhankelijk van de hoek van de instraling op de Aarde. Deze intervallen zijn duidelijk te herkennen in figuur 1.7, die het aantal invallende fotonen weergeeft in functie van de golflengte, voor een invalshoek van 45° (men noteert dit als A.M. 1,5). De zonne-instraling strekt zich uit tot boven de 4000 nm, maar de meeste straling bevindt zich duidelijk onder de 2000 nm. Ook de cumulatieve fotonflux wordt getoond, die aangeeft welk percentage van de fotonen in het spectrum geabsorbeerd worden bij een bepaalde bandgap. Een (enkelvoudige) zonnecel met een kleine bandgap zal veel

fotonen absorberen. Echter, een kleine bandgap limiteert de spanning. Er zal een ideale bandgap bestaan, een compromis tussen het aantal geabsorbeerde fotonen (stroom) en de energie van de ladingsdragers (spanning). We bespreken dit uitgebreid en bepalen die bandgap voor organische cellen in hoofdstuk 6.

## **1.4 Karakteristieken van een zonnecel**

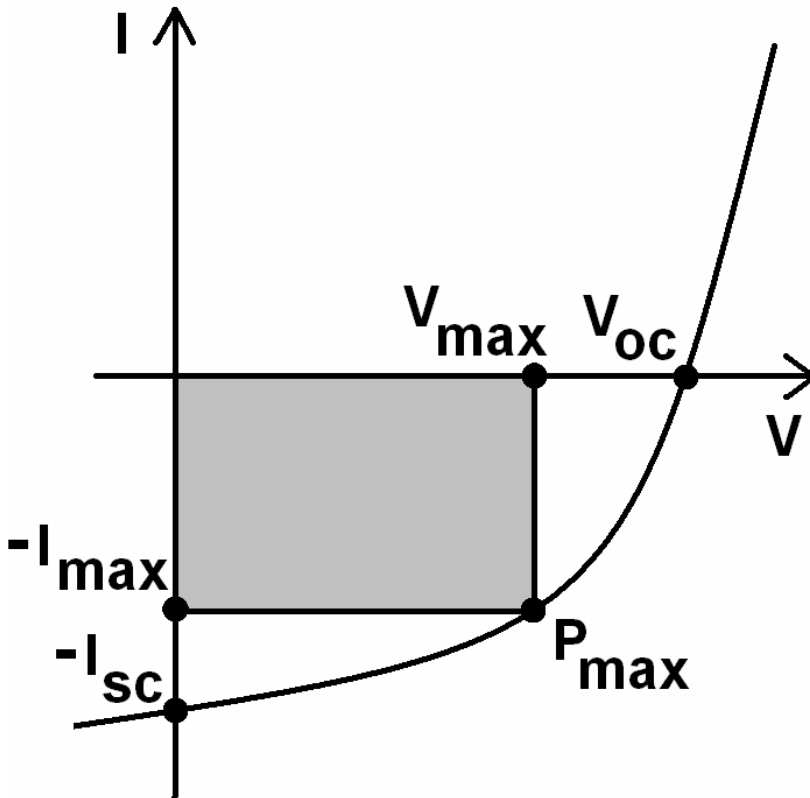
De belangrijkste werkingsparameters van een zonnecel kunnen bepaald worden uit de stroom-spanningskarakteristiek  $I(V)$ . Deze karakteristiek wordt bepaald door een externe spanning  $V$  aan de zonnecel aan te leggen, en de externe elektrische stroom  $I$  te meten. Figuur 1.8 toont de  $I(V)$ -karakteristiek onder belichting van de fotonvoltaïsche cel. Het vermogen  $P = I \cdot V$  dat de zonnecel genereert, wordt op de figuur voorgesteld door de grijze rechthoek. De cel levert een maximum vermogen in het werkpunt  $P_{max}(V_{max}, I_{max})$ , dat we het maximum vermogenpunt noemen.

De kortsluitstroom  $I_{sc}$  (“short-circuit current”) is de elektrische stroom onder belichting wanneer geen externe spanning over de cel staat ( $V = 0$  V). Vermits de kortsluitstroom  $I_{sc}$  afhangt van de actieve oppervlakte van de cel, wordt vaak gewerkt met de kortsluitstroombichtheid  $J_{sc}$ , gedefinieerd als de kortsluitstroom gedeeld door de actieve oppervlakte van de cel. De openklemspanning  $V_{oc}$  (“open-circuit voltage”) is de externe spanning die dient aangelegd te worden opdat er geen externe stroom door de cel zou lopen ( $I = 0$  A). De vulfactor  $FF$  (“fill factor”) wordt gedefinieerd als:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.1)$$

Het product van  $I_{sc}$  en  $V_{oc}$  kan aanzien worden als de theoretisch bovenste limiet voor het vermogen dat kan geleverd worden aan een externe belasting. De vulfactor  $FF$  wordt dus gedefinieerd als de verhouding van het feitelijke vermogen, geleverd in het

maximumvermogenpunt  $P_{max}$ , tot deze theoretische bovenste limiet.



Figuur 1.8: Typische stroom-spanningskarakteristiek van een zonnecel met enkele belangrijkste parameters aangeduid. Het grijze oppervlak is een maat voor het vermogen dat de zonnecel levert.

De belangrijkste parameter van elke zonnecel is de efficiëntie of het rendement  $\eta$ , die uiteraard gedefinieerd wordt als de verhouding van het maximum elektrische uitgangsvermogen tot het optische ingangsvermogen  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} = FF \cdot \frac{I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (1.2)$$

Het rendement geeft aan hoeveel van het ingangsvermogen  $P_{in}$  van de invallende straling wordt omgezet naar het elektrische uitgangsvermogen  $P_{max}$ .

## **1.5 Overzicht proefschrift**

Na deze algemene inleiding geven we in hoofdstuk twee een meer specifieke inleiding over organische zonnecellen en hun werksmechanisme. We doen dit ook aan de hand van metingen die we op organische zonnecellen uitvoerden.

In hoofdstukken drie en vier stellen we modellen op voor organische zonnecellen. Eerst ontwikkelen we in hoofdstuk drie een model voor nanogestructureerde zonnecellen in het algemeen. We zullen starten op microscopische schaal met het concept van de eenheidscel die we zullen gebruiken om op macroscopische schaal een nanogestructureerde zonnecel voor te stellen met enerzijds een netwerkmodel, en anderzijds een effectief medium model. Vermits in organische zonnecellen ook zgn. excitonen een belangrijke rol spelen, voegen we in hoofdstuk vier excitonen toe aan het modelleren van zonnecellen.

In hoofdstuk vijf voeren we een empirische studie uit om op zoek te gaan naar een minimale drempel voor de noodzakelijke excitondissociatie in organische cellen, en gaan we op zoek naar een verband tussen de energieniveaus van de materialen, en de output van de zonnecel.

In hoofdstukken zes en zeven voeren we een rendementsstudie uit, respectievelijk voor een enkelvoudige cel en voor een tandemzonnecel. We gaan op zoek naar de bovengrens voor het rendement van de organische cel, niet zozeer om een getal te plakken op deze bovengrens, maar wel om uit deze berekeningen een idee te krijgen aan welke eisen een goede organische zonnecel dient te voldoen.

Tenslotte nog dit: in dit proefschrift wordt geregeld de eenheid “elektronvolt” (eV) gebruik voor energie, conform de gewoonte in dit gebied van de wetenschap. Hoewel de auteur de voordelen van het gebruik van de elektronvolt volledig erkent, wegen die volgens hem niet op tegen het nadeel van het gebruiken van meerdere eenheden voor eenzelfde grootheid, in dit geval de grootheid “energie”. De eenheid van energie is de internationaal erkende, afgeleide SI-eenheid “joule” (J), en het introduceren van andere eenheden voor energie, zoals de elektronvolt, creëert - naar de bescheiden mening van de auteur - meer nadelen dan voordelen.

## **1.6 Referenties**

- [1] “BP Statistical Review of World Energy”, June 2006, London, UK
- [2] “World Energy Statistics”, International Energy Agency (IEA), 2006, Paris, France
- [3] “International Energy Annual 2004”, Energy Information Administration
- [4] “BP Statistical Review of World Energy”, June 2005, London, UK
- [5] “Our common future”, World Commission on Environment and Development (1987)
- [6] Sustainable Energy 2005, The MIT Press, Jefferson W. Tester et al.
- [7] Renewables: Global Status Report 2006, REN21 - Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
- [8] W. H. Ransom, Solar radiation and thermal effects on building materials, BRS Tropical Building Studies No. 3, HMSO (1962)
- [9] GIS management of wind resource data, B. Sørensen, European Wind Energy Conference, Nice, France (1999) pp. 1124-1127
- [10] “Hoofdstuk 9: Ekologie en economie” uit “Zonnecellen”, A. De Vos, UGent
- [11] “The Sunshine Revolution”, Harald N. Røstvik, Sun-Lab Publishers (1992) Stavanger



- [12] E. Bundgaard, F.C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 954-985



## Hoofdstuk 2: Organische zonnecellen

### ***2.1 De voordelen van organische zonnecellen***

Vandaag kost elke joule elektriciteit, geproduceerd via fotonvoltaïsche zonnecellen, nog steeds (afhankelijk van o.a. de regio) ongeveer vijf keer meer dan elektriciteitsopwekking met fossiele brandstoffen. Slechts dankzij subsidies van overheden of via overheidsregulatie, kan fotonvoltaïsche zonne-energie vandaag competitief zijn met conventionele vormen van elektriciteitsopwekking. De fotonvoltaïsche markt wordt bijna volledig gedomineerd door Si-zonnecellen (tabel 2.1). Hoewel we in hoofdstuk één aantoonde dat de prijs elk jaar daalt, valt het te betwijfelen of Si-zonnecellen op middellange termijn concurrentieel kunnen worden met conventionele energieopwekking, vermits meer dan 50 % van de kostprijs van een Si-module het Si-substraat zelf is [1]. Men bewandelt vele paden om de kostprijs van een zonnecelmodule naar omlaag te krijgen, zoals bvb. het beperken van de hoeveelheid Si in de zonnecel, het ontwikkelen van dunnefilmzonnecellen (bestaande uit bvb. CIGS, CdTe,...) die minder materiaal nodig hebben, en dus goedkoper zijn, het gebruik van multi-juncties of concentratoren, enz...

Eén van de paden die men bewandelt om zonnecellen goedkoper te maken, is het ontwikkelen van plastic zonnecellen, gebaseerd op organische materialen. Er zijn verschillende redenen waarom organische materialen voor fotonvoltaïsche toepassingen zeer geschikt zijn. De belangrijkste voordelen zijn:

- De lage kost van de organische actieve materialen.
- En daarbij aansluitend: de kleine hoeveelheid actief materiaal dat nodig is. Door de hoge absorptiecoëfficiënten (gewoonlijk  $\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [2] is een dunne laag ( $\approx 100 \text{ nm}$ ) organische materiaal voldoende. Dit kan ook leiden tot lichtgewicht toepassingen voor

zonnecellen. Ter vergelijking: in een klassieke commerciële Si-zonnecel is de actieve laag ongeveer 200  $\mu\text{m}$  dik.

- Organische zonnecellen kunnen op plastic folie aangebracht worden, waardoor het mogelijk wordt om flexibele zonnecellen te maken, die bvb. op kleren of dakpannen kunnen worden aangebracht.
- De lage kost van het substraat (bvb. plastic folie).
- Organische zonnecellen zouden geproduceerd kunnen worden met filmtechnieken die vandaag reeds in de industrie voor andere producten toegepast worden. Daardoor zou het mogelijk zijn om snel en goedkoop grote oppervlakten te maken in massaproductie.
- De productie van een organische zonnecel zou weinig energie-input vereisen, waardoor de energierugverdiensijd van de cel slechts enkele maanden zou zijn. Ter vergelijking: de energierugverdiensijd van een klassieke Si-zonnecel bedraagt twee tot vier jaar [3].
- Organische materialen kunnen makkelijk chemisch aangepast worden (“tuning”) om hun eigenschappen te veranderen, en ze zo geschikt te maken voor fotonvoltaïsche toepassingen (zie ook paragraaf 6.1).
- Organische materialen zijn overvloedig aanwezig, en milieuvriendelijk.

	Laboratorium rendement (%)	Commercieel rendement (%)	Markt- aandeel (%)
Kristallijn Si	25	15	93
Amorf Si	13	10	5
CdTe	17	11	2
CI(G)S(Se)	19	12	<1
Organisch	5	-	-

Tabel 2.1: Overzicht van de rendementen en het marktaandeel van de commercieel meest gebruikte zonnecellen. Organische zonnecellen zijn, vnl. wegens de slechte stabiliteit en het te lage rendement, nog niet commercieel beschikbaar.

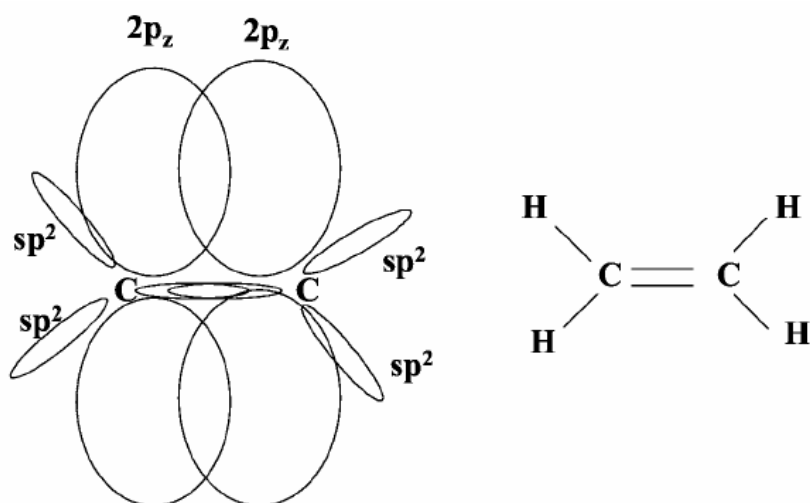
Er is geen korte termijn ambitie om Si of dunnefilmtechnologieën te vervangen door organische zonnecellen. Allicht zullen organische cellen in kleine nichemarkten starten, bvb. in kleine consumentenapplicaties zoals horloges, rekenmachines, draagbare elektronische toestellen,...[1]. Organische zonnecellen hebben echter, wegens de hierboven vermelde voordelen, wel het potentieel om op lange termijn voor een deel van de elektriciteitsproductie te zorgen.

Er zijn echter twee belangrijke drempels die moeten overwonnen worden opdat organische zonnecellen zouden kunnen wedijveren met de traditionele, anorganische zonnecellen. Ten eerste is er de teleurstellende stabiliteit. Een organische zonnecel gaat maximaal slechts enkele weken of maanden mee. Door het goed inkapselen van de organische cel ter bescherming tegen zuurstof en vocht, zou de stabiliteit echter fors moeten kunnen verbeteren. De tweede drempel is de te lage efficiëntie. Uit tabel 2.1 kunnen we afleiden dat een rendement van 10 % wenselijk is om competitief te worden met klassieke zonnecellen. Vandaag haalt de beste organische cel een rendement van 5 % in het lab. We zullen echter aantonen in hoofdstuk 6 en 7 dat hoger rendementen mogelijk zijn (en hoe ze bereikt kunnen worden), en dat de drempel van 10 % kan doorbroken worden.

### ***2.2 Het werkingsmechanisme van een organische zonnecel***

Organische zonnecellen zijn meestal opgebouwd uit geconjugeerde materialen, wat wil zeggen dat er een afwisseling is van een enkelvoudige en een dubbele binding. De basis is uiteraard het koolstofatoom. Door hybridisatie bevinden de orbitalen van een koolstofatoom zich in een vlakke configuratie. [1,4]. De reden is de sterke covalente binding in deze molecules. Dit leidt tot één vrije  $p_z$ -orbitaal die loodrecht georiënteerd is op de drie  $sp^2$ -orbitalen, die in één vlak liggen, en een hoek van  $120^\circ$  met elkaar vormen (figuur 2.1). De overlap van de  $sp^2$ -

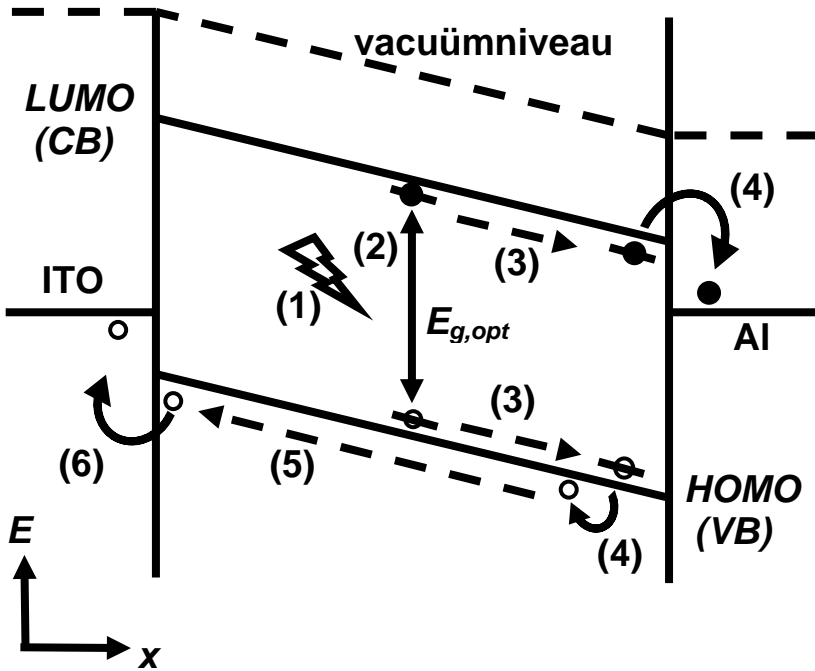
orbitalen van de naburige koolstofatomen vormt een  $\sigma$ -binding. De interactie met de  $p_z$ -orbitalen leidt tot een  $\pi$ -binding. Vermits elk  $p_z$ -orbitaal slechts één elektron heeft, is slechts de helft van de moleculaire  $\pi$ -orbitaal bezet, m.n. de grondtoestand. De andere helft, de moleculaire  $\pi^*$ -orbitaal, blijft onbezet. Zo'n hybridisatie wordt in chemische structuren afgebeeld als een afwisseling tussen enkelvoudige en dubbele bindingen, die aanduiden dat er een delokalisatie is van de lading. Deze delokalisatie kan over verscheidene atomen lopen, wat maakt dat de ladingsdrager heel mobiel is binnen dit gebied. De  $\pi$ -elektronen zijn veel mobieler dan de  $\sigma$ -elektronen: ze kunnen vrij makkelijk van atoom naar atoom springen, wat ze ideaal maakt voor transport van ladingsdragers in fotonische toepassingen. Desondanks is de mobiliteit van de ladingsdragers enkele grootteordes kleiner dan in anorganische halfgeleiders [2].



Figuur 2.1: De organische basismolecule ethyleen met zijn  $\sigma$ - en  $\pi$ -orbitalen [4]. De drie  $sp^2$ -orbitalen rond één C-atoom liggen in één vlak en vormen een hoek van  $120^\circ$  met elkaar. De  $p_z$ -orbitaal is loodrecht georiënteerd op het vlak.

Bij geconjugeerde materialen is er een verboden zone (bandgap) tussen de hoogste, bezette moleculaire  $\pi$ -orbitaal (HOMO: “Highest Occupied Molecular Orbital”) en tussen de laagste, onbezette moleculaire  $\pi^*$ -orbitaal (LUMO: “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”), wat het materiaal een organische halfgeleider maakt. De parallel wordt getrokken met anorganische halfgeleiders: de HOMO correspondeert met de valentieband, en de LUMO met de conductieband. Een verschil is dat bij organische materialen deze energieniveaus discreet zijn in de molecule, daar waar in een anorganische halfgeleider, door de vele atomen in een geordend rooster, er sprake is van een quasi-continue band.

Fotonabsorptie in organische materialen leidt, in tegenstelling tot bij anorganische halfgeleiders, niet onmiddellijk tot een vrij elektron-gat paar (*eh*-paar). Er is een tussenstap, nl. de creatie van een exciton, d.i. een *eh*-paar, gebonden aan elkaar door Coulombinteractie (zie ook verder in hoofdstuk 4). Dit exciton moet gescheiden worden in een vrij elektron en een vrij gat opdat het zou kunnen bijdragen tot de stroom. Het werkingsmechanisme van een organische zonnecel is geschetst in figuur 2.2 voor kortsluitcondities. Eerst vindt fotonabsorptie plaats (1) die leidt tot de creatie van een exciton (2). De minimale energie van dit exciton is de optische bandgap, die iets kleiner is dan de elektronische bandgap. Het verschil is de excitonbindingsenergie  $E_b$ . Dit exciton diffundeert als één deeltje door het materiaal (3). Indien het een contact bereikt, bvb. het Al-contact, kan het exciton dissociëren (4) in een vrij elektron en een vrij gat. Er vindt ladingscollectie van het elektron plaats door het Al-contact. Het vrije gat drift (5) naar het ITO-contact, waar het bijdraagt tot de stroom (6). Het is het verschil in werkfuncties van de contacten dat in dit voorbeeld zorgt voor de drijvende kracht voor de ladingsdragers.



Figuur 2.2: Schema van het energiebanddiagram (energie  $E$  in functie van positie  $x$ ) van een organische zonnecel met één actief materiaal, tussen de contacten indiumtinoxide (ITO) en aluminium (Al), getekend voor kortsluitstroomcondities. De afstand tussen de LUMO of conductieband (CB) en HOMO of valentieband (VB) is de verboden zone of bandgap  $E_g$ . De processen die plaatsvinden in een organische zonnecel zijn: (1) fotonabsorptie, (2) excitongeneratie, (3) excitondiffusie (het exciton kan zowel diffunderen naar het Al- als naar het ITO-contact), (4) excitondissociatie in een vrij elektron (●) en een vrij gat (○), (5) transport van het gat naar het contact, (6) ladingscollectie aan de contacten.

Het is belangrijk op te merken dat in dit proefschrift zoveel mogelijk gebruik zal gemaakt worden van de optische bandgap, en niet van de elektronische bandgap. De optische bandgap kan



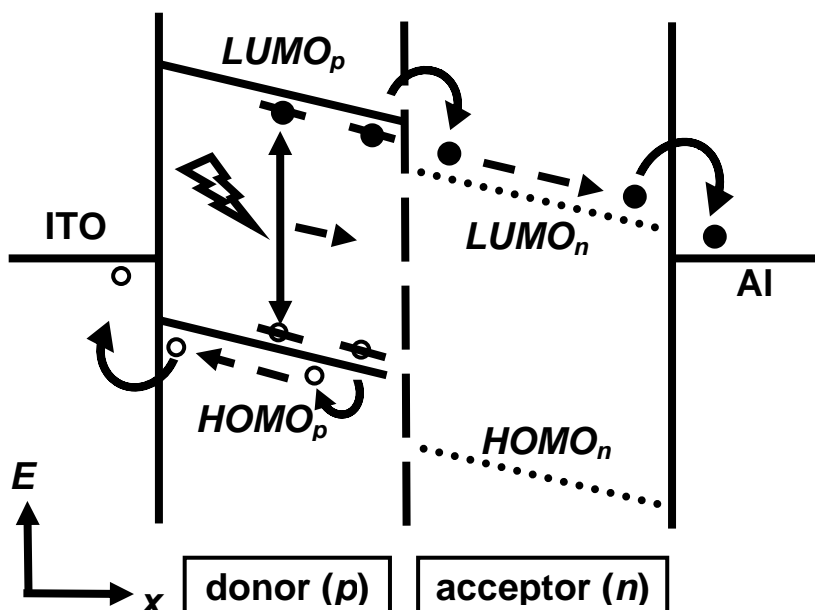
bepaald worden door absorptiemetingen of quantum efficiëntie metingen.

De eerste organische zonnecellen werden volgens dit principe (één laag met actief materiaal) geproduceerd. De efficiëntie was echter bedroevend laag ( $\ll 1\%$ ). De reden is de diffusielengte van een exciton, die ongeveer 10 nm bedraagt. Dit wil zeggen dat als het exciton niet voldoende snel een contact vindt waar het kan dissociëren, het recombineert, en dus verloren gaat. En zelfs als het exciton een contact bereikt, kan het nog steeds recombineren, en zo verloren gaan. Bij zo'n configuratie moet de actieve laag dun zijn, want anders bereikt het exciton nooit een contact. Uiteraard heeft dit ook een weerslag op de absorptie.

Een manier om dit probleem op te lossen, is het toevoegen van een tweede organisch materiaal dat een heel sterke elektronenacceptor is (figuur 2.3). Zodra een exciton in de buurt komt van de sterke elektronenacceptor, dissocieert het, en springt het elektron onmiddellijk naar de acceptor. Het gat blijft achter in het andere materiaal. Dit materiaal, waar fotonabsorptie en excitoncreatie plaatsvinden, geeft dus een elektron af aan de acceptor, en wordt daarom de (elektronen)donor genoemd. De acceptor, die dus meer elektronen dan gaten bevat, wordt ook het *n*-type materiaal genoemd, zoals bij anorganische halfgeleiders. De donor is dan uiteraard het *p*-type materiaal. Merk op dat bij anorganische halfgeleiders een materiaal *n*-type wordt door het toevoegen van donoren, en een *p*-type materiaal ontstaat door het toevoegen van acceptoren. Bij organische zonnecellen is het materiaal zelf een donor of acceptor.

De cel in figuur 2.3 bestaat dus uit twee lagen (een “bilayer” cel), nl. een donorlaag en een acceptorlaag. Zo'n zonnecel presteert heel wat beter dan een cel met één laag, omdat de excitondissociatie van excitonen die de sterke elektronenacceptor bereiken praktisch 100 % bedraagt. Bijna geen excitonen recombineren *indien* ze de acceptor bereiken. Ondanks deze verbetering blijft het rendement nog steeds

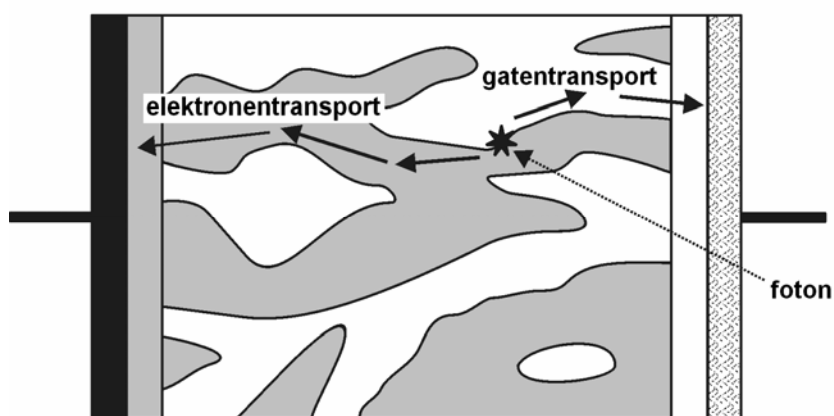
bedroevend laag ( $< 1\%$ ), vermits vele excitonen door hun korte diffusielengte de acceptor niet kunnen bereiken, en dus recombineren vooraleer ze kunnen bijdragen tot de stroom.



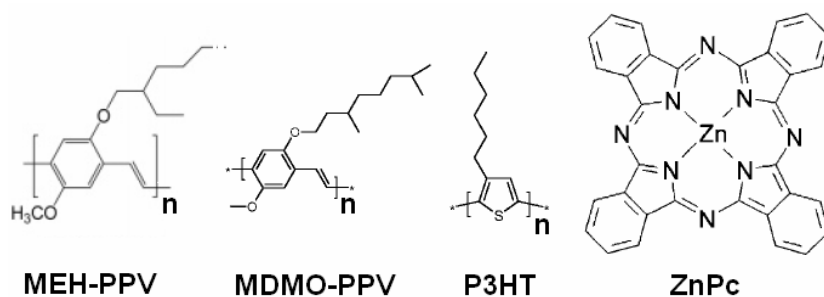
Figuur 2.3: Schema van het energiebanddiagram van een bilayer organische zonnecel, getekend voor kortsluitstroomcondities. De fotonabsorptie genereert een exciton in de donor, die diffundeert naar de grens met de acceptor. De acceptor splitst het exciton, en neemt het elektron op. Het vrij elektron (●) en gat (○) drijven respectievelijk in de acceptor en de donor naar de contacten.

De grote rendementsstijging (zie ook hoofdstuk 6) werd pas bereikt door het introduceren van de bulk heterojunctie (figuur 2.4). Daarbij worden donor en acceptor intiem met elkaar gemengd, in zo'n verhouding dat er zowel voor donor als acceptor een elektrisch verbonden netwerk bestaat dat zich uitspreidt over bijna de gehele celdikte en tot aan één van de elektrodes reikt. Indien in een bulk heterojunctie cel een exciton gegenereerd wordt, zal er bijna altijd in de onmiddellijke buurt

een acceptormolecule te vinden zijn die het exciton dissocieert, en het elektron opneemt. Dit elektron kan dan probleemloos getransporteerd worden naar het contact, vermits er een continu pad loopt via verschillende acceptormolecules naar het contact. Ook het vrije gat, dat ontstaan is na excitondissociatie, kan via de donormoleculen aan het contact gecollecteerd worden. De efficiëntie van een bulk heterojunctie zonnecel zal om die reden dan ook altijd hoger zijn dan dezelfde cel in een bilayerconfiguratie.

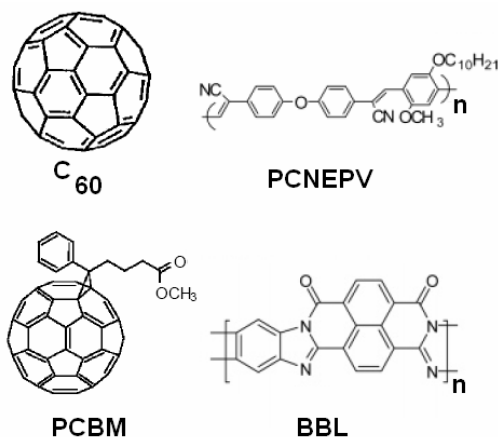


Figuur 2.4: Een nanogestructureerde zonnecel (bvb. een bulk heterojunctie zonnecel). De grijze fase is een elektronentransporterend materiaal (bvb. een acceptor), en vormt een elektrisch verbonden netwerk dat enkel verbonden met de linkerelektrode. De witte fase is een gatentransporterend materiaal (bvb. een donor), en is enkel verbonden met de rechterelektrode. De fenomenen fotonabsorptie, generatie en dissociatie van een elektron en gat, en het transport van de ladingdrager naar de contacten, is schematisch weergegeven. De figuur is niet op schaal: de breedte van de witte en grijze kanalen is in een nanogestructureerde cel typisch 1 tot 50 nm, en de totale celdikte is 0,1 tot 10  $\mu\text{m}$ .



Figuur 2.5: Verschillende donoren (*p*-type), geschikt voor organische bulk heterojunctie zonnecellen: de polymeren MEH-PPV, MDMO-PPV, P3HT, en de molecule ZnPc (zie afkortingenlijst voor de benamingen voluit).

Figuur 2.5 geeft de structuur weer van enkele organische donoren. De donor van de beste bulk heterojunctie zonnecel is momenteel P3HT. We zullen echter in hoofdstuk 6 aantonen dat de ligging van de LUMO en HOMO van P3HT niet ideaal, en dat P3HT dus niet dé ideale donor is.



Figuur 2.6: Verschillende acceptoren (*n*-type), geschikt voor organische bulk heterojunctie zonnecellen: de polymeren PCNEPV, BBL en de molecules C<sub>60</sub> en PCBM (zie afkortingenlijst voor de benamingen voluit).

Het concept van bulk heterojunctie werkt pas als er inderdaad een sterke elektronenacceptor bestaat. En gelukkig bestaat die. Figuur 2.6 geeft een overzicht van enkele sterke acceptoren. De beste elektronenacceptor, die dan ook meestal gebruikt wordt in organische bulk heterojunctie zonnecellen, is PCBM. Die molecule bestaat uit de fullereenmolecule C<sub>60</sub> (een voetbal van koolstofatomen, een “buckyball”) met een zijgroep. De ladingstransfer of ladingsinjectie van de donor naar de fullereenacceptor gebeurt razendsnel, binnen 45 fs [5]. Een exciton dat in de buurt van deze acceptor komt, wordt dan ook met grote waarschijnlijkheid gedissocieerd in een vrij *eh*-paar.

### **2.3 Nanogestructureerde zonnecellen**

Een organische bulk heterojunctie cel is een voorbeeld van een nanogestructureerde zonnecel [6]. We bespreken nu eerst kort enkele andere nanogestructureerde zonnecellen, omdat de modellen die we ontwikkelen in hoofdstuk drie toepasbaar zijn op nanogestructureerde cellen in het algemeen.

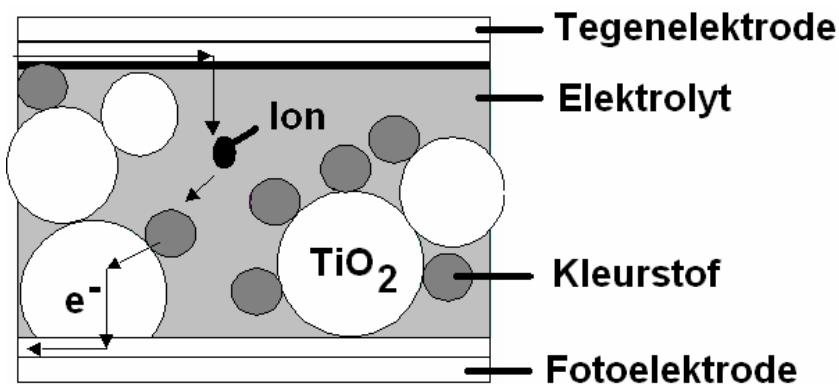
Een nanogestructureerde zonnecel bestaat uit twee fases. De ene fase geleidt elektronen (bvb. de acceptor PCBM in een organische zonnecel), en wordt de *n*-type fase genoemd. De tweede fase geleidt de gaten (bvb. de donor MEH-PPV in organische zonnecellen) en wordt de *p*-type fase genoemd. Elke fase vormt op zichzelf een elektrisch verbonden netwerk, dat een continue verbinding heeft met één van de contacten, en zich over bijna de gehele celdikte uitspreidt. In nanogestructureerde zonnecellen zijn de twee fases met elkaar intiem vermengd, meestal op een schaal veel kleiner dan 1  $\mu\text{m}$  (zie figuur 2.4).

De kernfenomenen van een nanogestructureerde zonnecel vinden plaats op microscopische (zelfs “nanoscopische”) schaal op de grens tussen de twee fases. Een foton wordt geabsorbeerd en geeft aanleiding tot een vrij elektron-gat paar of een exciton. Het *eh*-paar wordt gesplitst in een elektron in de elektronengeleidende fase, en een gat in de gatengeleidende fase. Indien een exciton gecreëerd werd, kan dit gedissocieerd

worden aan de fasegrens in een vrij elektron en vrij gat, elk in een afzonderlijke fase.

De organische bulk heterojunctie cel hebben we reeds besproken. Het actieve mengsel kan bestaan uit een polymeer-polymeer mengsel (bvb. MEH-PPV als *p*-type en PCNEPV als *n*-type), of een mengsel van een polymeer en een organische molecule (bvb. MEH-PPV als *p*-type en PCBM als *n*-type).

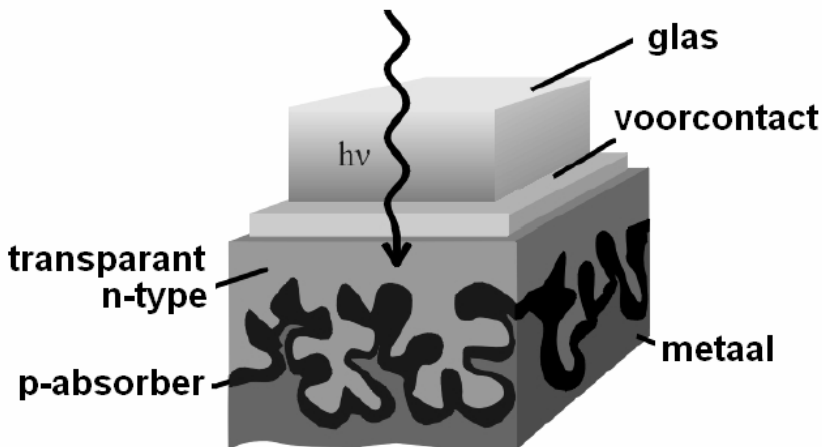
De nanogestructureerde zonnecellen met het beste rendement (meer dan 10 % [7]) zijn de natte kleurstofzonnecellen (“dye sensitized solar cells”: DSSC) of Grätzelcellen [8]. De cel bestaat uit een nanoporeus netwerk van een *n*-type oxidedeeltjes, bvb. het vaak gebruikte  $\text{TiO}_2$ , met een deeltjesgrootte van 25 tot 100 nm. De oxidedeeltjes worden bedekt met een dunne, lichtgevoelige kleurstoflaag (“dye”), die het licht absorbeert. De poreuze *n*-structuur wordt ondergedompeld in een *p*-type gatengeleider, die in een DSSC een vloeibaar elektrolyt is (figuur 2.7).



Figuur 2.7: Doorsnede van een natte kleurstofzonnecel (DSSC). Als elektrolyt wordt vaak een I-oplossing gebruikt. De kleurstof is vaak een organisch materiaal, gebaseerd op Ru.

Een vloeibare gatengeleider is echter niet praktisch, zowel naar productie, als naar levensduur toe, en daarom worden ook vaste stof gatengeleiders gebruikt. Wanneer deze gatengeleider een organische vaste stof is (bvb. een polymeer [9]) spreekt men van een hybride zonnecel (een mengsel van een organische en een anorganische stof). Wanneer de gatengeleider een anorganische stof is (bvb. CuSCN [10] of CuI [11]), wordt de cel een kleurstofheterojunctie (“dye sensitized heterojunction”: DSH) genoemd.

Men kan ook de organische kleurstof vervangen door een anorganische vaste stof absorber, bvb. CdTe [12] (figuur 2.8), amorf Si [13] of CuInS<sub>2</sub> [14]. Deze cellen noemt men de eta-cellen [15] (“extremely thin absorber”). In de meeste van deze cellen is de gatengeleider een metaal contact dat in de poriën dringt. In andere cellen, de zgn. 3-D cellen, is het de absorber zelf die de rol vervult van zowel absorber als gatengeleider [16].



Figuur 2.8: Een eta-zonnecel met CdTe als *p*-absorber en poreus TiO<sub>2</sub> als *n*-type [12]. De gatengeleider is een metalen contact dat in de poriën van de cel dringt.

## **2.4 De MEH-PPV:PCBM bulk heterojunctie zonnecel**

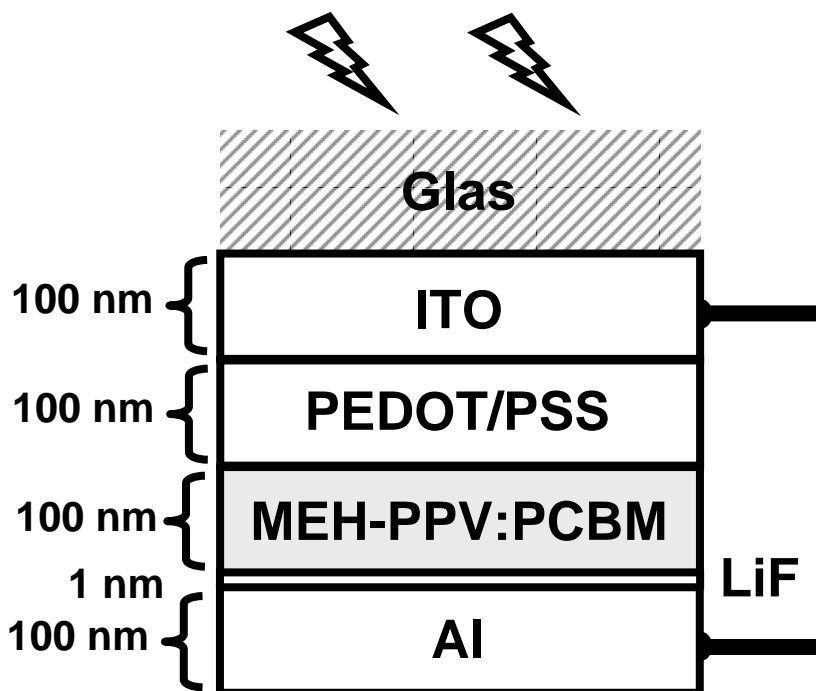
We bespreken nu het productieproces en de karakteristieken van een specifieke organische bulk heterojunctie. De zonnecel werd in het kader van het Nanosolarproject (waarin dit proefschrift zich situeert) geproduceerd te IMEC, Leuven, door dr. Tom Aernouts. De cel werd door ons gekarakteriseerd in het zonnecellabo van de Universiteit Gent.

### **2.4.1 Het productieproces**

Op één substraat werden vijf bulk heterojunctie zonnecellen gemaakt met een verschillende oppervlakte. De actieve laag is een organisch gespinoat mengsel van een *p*- en *n*-materiaal, respectievelijk de donor MEH-PPV en de acceptor PCBM (zie figuren 2.5 en 2.6 voor hun structuur), in een gewichtsverhouding van 1 op 4. Door deze verhouding wordt een continu pad voorzien van beide fases naar de contacten.

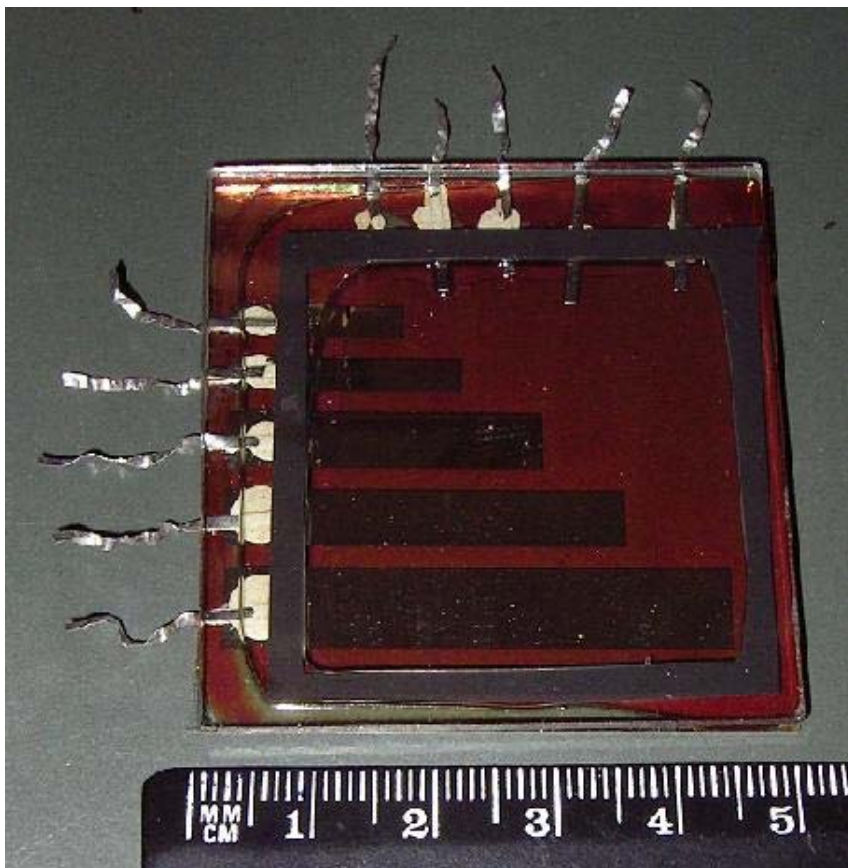
Aangekochte glazen platen, bedekt met een 100 nm - dikke laag van indium tin oxide (ITO) met een vierkantsweerstand van ongeveer  $14 \Omega$  / vierkant worden gesneden in  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  substraten. Het ITO vormt een goed voorcontact, met een transmissie van ongeveer 90 % in het visuele gebied. De glassubstraten worden eerst gereinigd in een ultrasonisch bad van aceton, en daarna in kokend isopropanol (IPA). Met fotolithografie wordt een deel van de ITO weggeëtst zodat vijf verschillende paden ontstaan voor vijf voorcontacten. Na opnieuw een reiniging in een ultrasoon acetonbad en kokend IPA, wordt een zuurstof plasmabehandeling uitgevoerd om (i) het substraat te reinigen, (ii) de eigenschappen van het ITO te verbeteren, en (iii) het oppervlak hydrofiel te maken, en zo straks de depositie van PEDOT/PSS te vergemakkelijken.





Figuur 2.9 Schematische doorsnede van een MEH-PPV:PCBM bulk heterojunctie zonnecel. Het transparante ITO-contact is het voorcontact.

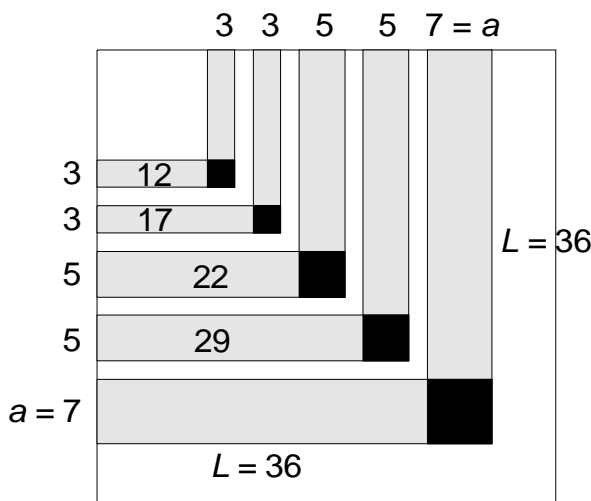
Een laag van het polymeer PEDOT/PSS ( $\approx 10^{-3}$  S/cm) wordt gespincoat tot een dikte van 100 nm op het ITO om de prestaties van de zonnecel te verbeteren [2] [17] [18] [19]. De fotoactieve laag van MEH-PPV:PCBM (in 1:4 gewichtsverhouding) wordt vanuit een oplossing gespincoat op het PEDOT/PSS tot een dikte van 100 nm ( $\pm 10$  nm). Omdat organische  $\pi$ -geconjugeerde halfgeleiders zoals MEH-PPV gekend staan voor hun snelle degradatie bij blootstelling aan een combinatie van licht en zuurstof, gebeurt het spincoaten in een stikstofatmosfeer. Figuur 2.9 geeft een schematische doorsnede van de zonnecel.



Figuur 2.10: Vijf MEH-PPV:PCBM bulk heterojunctie zonnecellen op één substraat. De ITO-contacten zijn transparant, en staan loodrecht op de duidelijk zichtbare Al-paden (zie ook figuur 2.11).

Voor het negatieve achtercontact worden twee lagen gedeponeerd via een schaduwmasker. Eerst wordt een kleine hoeveelheid LiF thermisch gedeponeerd op de actieve laag met een dikte van slechts 1 nm waardoor de vulfactor  $FF$  en de openklemspanning  $V_{oc}$  verhoogd worden [20] [21]. Vervolgens wordt Al thermisch opgedampt tot een dikte van 100 nm. De geometrische overlap tussen de positieve elektrode ITO en de negatieve elektrode LiF/Al definieert de actieve oppervlakte (zie figuur 2.10 en 2.11). De LiF/Al-paden worden loodrecht op de ITO-paden gedeponeerd op zo'n wijze dat vijf actieve

oppervlaktes ontstaan, en dus vijf bulk heterojunctie zonnecellen, op één substraat. Twee cellen hebben een actieve oppervlakte van  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , twee cellen van  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , en één cel van  $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ . De cel moet ingekapseld worden wegens de instabiliteit van het organische materiaal voor de combinatie licht en zuurstof. Dit wordt gedaan in een stikstofatmosfeer door een glazen afdekplaat op het achtercontact aan te brengen, en externe contacten aan te maken met metalen banden. Het geheel wordt gesloten met een spacer en epoxy.



Figuur 2.11: Lay-out van de verschillende cellen op hetzelfde substraat. Definitie van de celwijdte  $a$ , en de lengte  $L$  van het ITO-pad (alle dimensies in mm). De horizontale paden zijn bvb. ITO en hebben een vierkantsweerstand  $R_{\square}$ , de verticale zijn Al, waarvan we onderstellen dat ze geen weerstand hebben.

## 2.4.2 Karakterisatie van de MEH-PPV:PCBM-cel

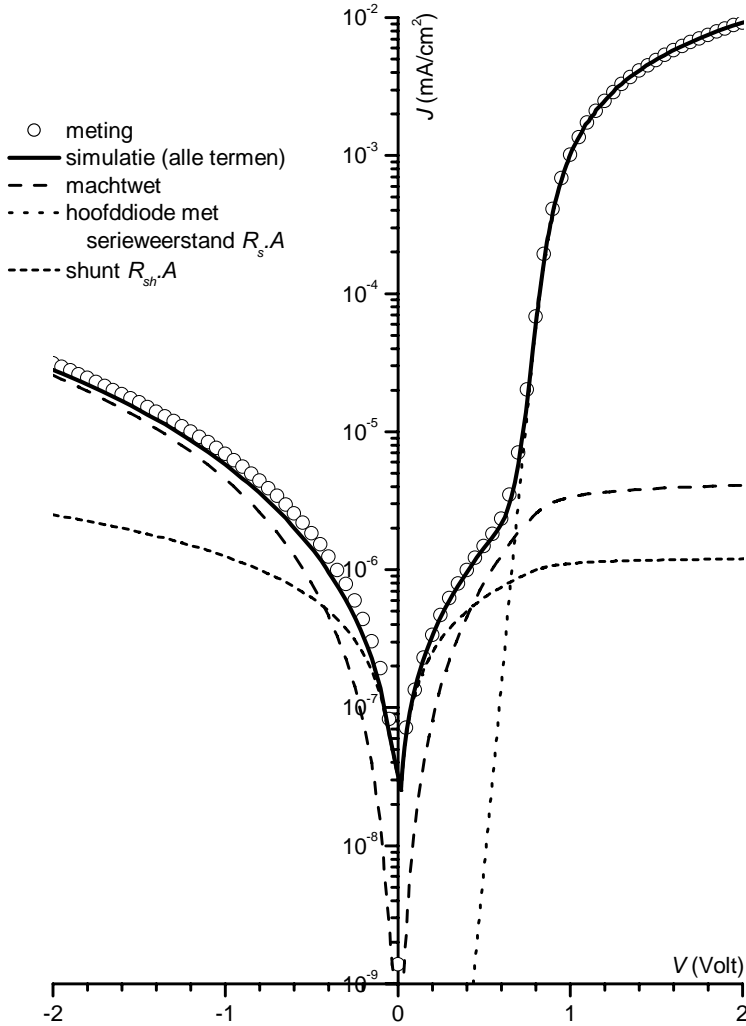
We voerden in het labo te UGent stroom-spanningsmetingen ( $J$ - $V$ ) uit met biasspanning van  $-2 \text{ V}$  tot  $2 \text{ V}$ . De positieve bias is gedefinieerd als positieve spanning aan het ITO-contact. De  $J$ - $V$  karakteristiek wordt zowel in het donker, als onder belichting

(AM 1.5-spectrum, 100 mW/cm<sup>2</sup>) onder de zonn simulator bepaald. Ook de quantum efficiëntie en de transparantie werden gemeten.

Eerst voeren we een analyse uit op de  $J$ - $V$  karakteristieken in het donker (figuur 2.12). Uit de donkere  $J$ - $V$  curve leiden we een rectificatieverhouding af van  $10^3$  bij 2 V voor de cel met een actieve oppervlakte van 9 mm<sup>2</sup>, en een verhouding van  $10^2$  voor de cellen van 25 mm<sup>2</sup> en 49 mm<sup>2</sup>. (De rectificatieverhouding is de absolute waarde van de verhouding van de stroom bij een grote spanning, bvb. 2 V, tot de stroom bij dezelfde negatieve spanning, bvb. -2 V, en is een maat voor het diodegedrag van de zonnecel: bij een ohms contact is die verhouding één, bij een Schottky-contact is deze veel groter dan één.) Gewoonlijk wordt deze grote rectificatieverhouding toegeschreven aan de tussenlaag van PEDOT/PSS aan het ITO-contact [17].

Parameter	Symbol	Waarde	Eenheid
Serieweerstand (discreet)	$R_{s,A}$	113	$\Omega\text{cm}^2$
Shunt weerstand	$R_{sh,A}$	$8 \cdot 10^5$	$\Omega\text{cm}^2$
shunt geleidbaarheid	$G_{sh}/A$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$\text{Scm}^{-2}$
Hoofddiode			
Saturatiestroom	$J_1$	$1,39 \cdot 10^{-15}$	$\text{Acm}^{-2}$
Idealiteitsfactor	$n_1$	1,30	
Machtwet diode			
Exponent	$n_2$	2,50	
Referentiestroom	$J_2$	$8 \cdot 10^{-7}$	$\text{Acm}^{-2}$
Referentiespanning	$V_2$	0,50	V

Tabel 2.2: De fitting parameters van het fenomenologische model van vergelijking (2.1) voor de donkere  $J$ - $V$  metingen van een MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunctie zonnecel met een actieve oppervlakte van 9 mm<sup>2</sup>.



Figuur 2.12: De donkere  $J$ - $V$  meting van de MEH-PPV:PCBM-cel met een actieve oppervlakte van 9 mm<sup>2</sup> (open cirkels, slechts één meetpunt om de vijf werd afgebeeld). De simulatie van de meting volgens vergelijking (2.1) en tabel 2.2 is weergegeven, net als de afzonderlijke termen.

De donkerkarakteristieken kunnen in het hele spanningsgebied niet gefit worden aan de vergelijking van een ideale Shockleydiode. Het toevoegen van een serieweerstand is noodzakelijk om een goede fit te verkrijgen voor  $V > 0,8$  V. Een shuntweerstand is noodzakelijk voor een goede fit voor  $|V| < 0,2$  V. Met deze twee componenten geeft de hoofddiode (d.i. een Shockleydiode met idealiteitsfactor  $n_1 = 1,3$ ) enkel een goede fit in het spanningsgebied van 0,6 V tot 0,8 V. Voor de voorwaartse spanningen tussen 0,2 V en 0,6 V moet een tweede diode geïntroduceerd worden, die in dit geval beschreven wordt door een machtwet, en niet door een exponentiële Shockleywet. We beschrijven de donkere  $J$ - $V$  karakteristiek dus door:

$$J = J_1 \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s J)}{n_1 kT} \right) - 1 \right] + G_{sh} (V - R_s J) + J_2 \left( \frac{V}{V_2} \right)^{n_2} \quad (2.1)$$

De parameterwaarden  $J_1$ ,  $n_1$ ,  $J_2$ ,  $V_2$ ,  $n_2$ ,  $R_s$  en  $G_{sh}$  worden gegeven in tabel 2.2. De meting en vergelijking (2.1) worden weergegeven in figuur 2.12.

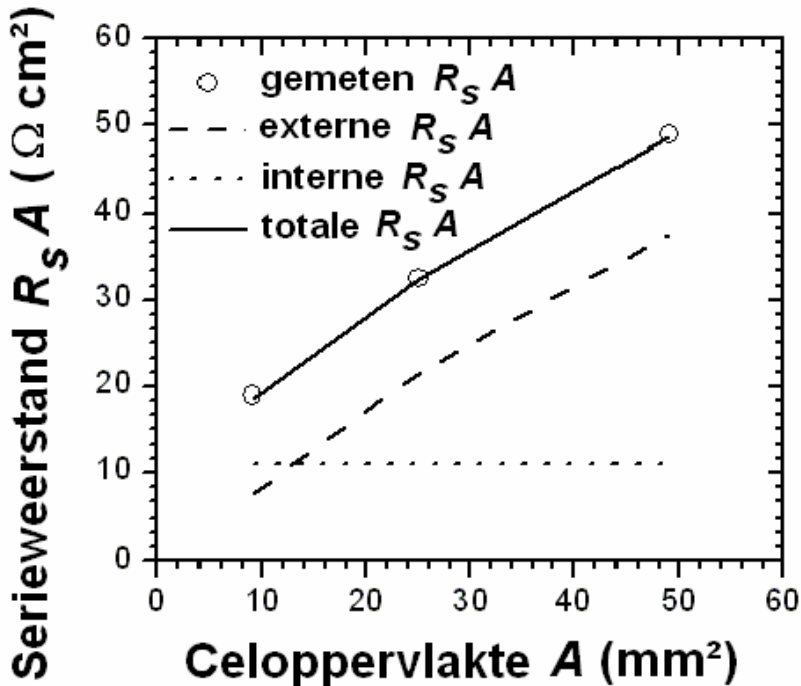
Wanneer de analyse wordt uitgevoerd voor verschillende cellen op één substraat, kan de totale serieweerstand  $R_s A$  toegeschreven worden aan een interne bijdrage  $R_{int} A$  en een externe bijdrage, afkomstig van het geleidende ITO-pad. De externe  $R_s A$  heeft een discreet  $R_s$ -deel (afkomstig van het ITO-pad vanaf de cel tot aan de rand van het substraat) en een gedistribueerd  $R_s$ -deel (afkomstig van het ITO dat de cel bedekt):

$$R_s \cdot A = R_{int} a^2 + R_{\square} \left( \frac{a^2}{3} + aL \right) = R_{int} a^2 + R_{\square} a \left( L + \frac{a}{3} \right) \quad (2.2)$$

met  $a$  de celwijdte,  $L$  de lengte van het ITO-pad en  $R_{\square}$  de vierkantsweerstand van het ITO (figuur 2.11). De weerstand van het  $n$ -contact Al is verwaarloosbaar.

De vergelijking tussen de meting en de berekening is te vinden in figuur 2.13, met  $R_{\square} = 14 \Omega$  en  $R_{int} A = 11 \Omega \text{cm}^2$ . Alvorens de

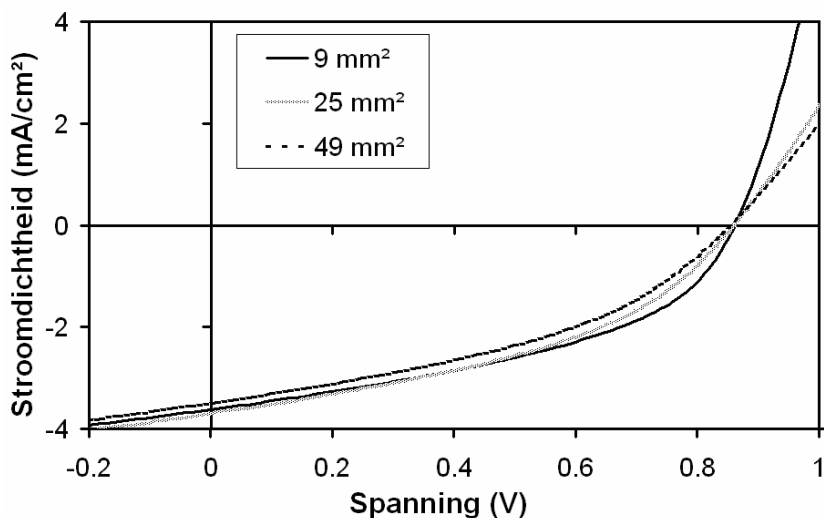
karacteristieken fysisch te modelleren, dient men de metingen te corrigeren voor de externe weerstand.



Figuur 2.13: De gemeten  $R_s A$  waarden (open cirkels), en berekende  $R_s A$  waarden via vergelijking (2.2), met de geometrieparameters  $a$  en  $L$ ,  $R_{\square} = 14 \Omega$  en  $R_{\text{int}} A = 11 \Omega \text{cm}^2$ . De twee bijdragen tot  $R_s A$ , i.e. de externe en de interne serieweerstand, zijn afzonderlijk getekend.

Vervolgens voeren we stroom-spanningsmetingen uit onder belichting. De zonnecel heeft een rendement van 1,3 % onder standaard zonnelichting (AM 1.5-spectrum, 100 mW/cm²). De belichte  $J$ - $V$  curven van de cellen zijn te vinden in figuur 2.14, waaruit de karakteristieken van tabel 2.3 volgen. Merk op dat de openklemspanning vrij hoog is. Het rendement wordt vooral beperkt door de lage vulfactor, en vooral door de te lage

kortsluitstroomdichtheid. We bespreken dit verder in hoofdstuk vijf.



Figuur 2.14: De  $J$ - $V$  karakteristieken onder belichting (AM 1.5-spectrum,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) van een MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunctie cel met een actieve oppervlakte van  $9 \text{ mm}^2$ ,  $25 \text{ mm}^2$  en  $49 \text{ mm}^2$ .

	Symbool	Eenheid	Waarde		
Oppervlakte	$A$	$\text{mm}^2$	9	25	49
Kortsluitstroomdichtheid	$J_{sc}$	$\text{mA/cm}^2$	3,62	3,69	3,49
Openklemspanning	$V_{oc}$	mV	861	860	854
Vulfactor	$FF$	%	44,1	41,5	40,4
Rendement	$\eta$	%	1,38	1,32	1,21

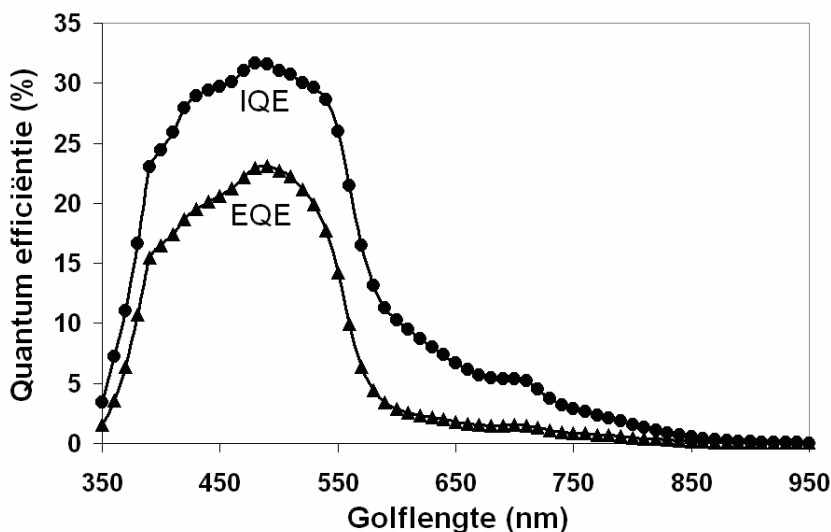
Tabel 2.3: Karakteristieken van de belichte MEH-PPV:PCBM cellen (AM 1.5-spectrum,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

Uit tabel 2.3 en figuur 2.14 merken we dat de vulfactor  $FF$  van de cel afneemt wanneer de actieve oppervlakte  $A$  toeneemt. Dit effect wordt ook geïllustreerd door de dalende stroom bij toenemende oppervlakte  $A$  voor spanningen groter dan  $V_{oc}$  (dit is



duidelijk te zien op figuur 2.14). De reden hiervoor is de toename van de serieweerstand  $R_s A$ . Deze toename werd hierboven reeds aangetoond, en kon toegeschreven worden aan de toename van het ITO-pad, dat een hoge vierkantsweerstand heeft.

Tenslotte maten we ook de quantumefficiëntie in functie van de golflengte. De externe quantumefficiëntie, EQE, (ook wel IPCE: “Incident Photon to Current conversion Efficiency” genoemd) is de verhouding van het aantal elektronen dat bijdraagt tot de stroom tot het aantal invallende fotonen. M.a.w., een EQE van 100 % geeft aan dat elk invallend foton aanleiding geeft tot één elektron dat bijdraagt tot de stroom. Figuur 2.15 toont de EQE in functie van de golflengte. Uiteraard willen we dat een zonnecel een zo hoog mogelijke EQE heeft over een zo breed mogelijk spectrum.



Figuur 2.15: De gemeten externe en berekende interne quantum efficiëntie in functie van de golflengte voor een MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunctie zonnecel met een actieve oppervlakte van 9 mm<sup>2</sup>.

De interne quantumefficiëntie, IQE, (ook wel APCE: “Absorbed Photon to Current conversion Efficiency” genoemd) is de verhouding van het aantal elektronen dat bijdraagt tot de stroom tot het aantal geabsorbeerde fotonen. In tegenstelling tot bij de EQE, tellen de fotonen die verloren gaan door reflectie of transmissie niet mee. Ook de transmissie  $T(\lambda)$  in functie van de golflengte van de laag ITO/PEDOT/MEH-PPV:PCBM hebben we gemeten. De IQE berekenen we door EQE te delen door  $(1-T)$ . Dit leidt tot een benadering van de IQE (de reflectie wordt genegeerd). Figuur 2.15 toont de IQE in functie van de golflengte.

De meeste absorptie vindt plaats in de smalle band 380 nm – 570 nm. De spectrale respons valt niet goed samen met het zonnespectrum (figuur 1.7). Ongeveer 50 % van de energie in het AM 1.5 spectrum bezit een golflengte groter dan 685 nm. Uiteraard beperkt dit de efficiëntie die kan bereikt worden met een zonnecel gebaseerd op MEH-PPV en PCBM.

## **2.5 Conclusies**

Dit hoofdstuk startten we met de voordelen van organische zonnecellen. Vooral omwille van de slechte stabiliteit, en het te lage rendement, zijn deze fotonvoltaïsche cellen momenteel niet competitief met de klassieke anorganische cellen. We bespraken het werkingsmechanisme van organische zonnecellen, waarbij het belangrijk op te merken was dat er een tussenstap is die bij anorganische cellen ontbreekt: het ontstaan van een exciton, dat dient gedissocieerd te worden alvorens het kan bijdragen tot de stroom. Vervolgens gaven we enkele voorbeelden van andere nanogestructureerde zonnecellen. Tenslotte karakteriseerden we een MEH-PPV:PCBM-zonnecel die een rendement haalt van 1,3 % onder standaard belichting. Deze karakterisatie werd gepresenteerd tijdens de E-MRS-conferentie 2005 [22] en de NUMOS-conferentie 2007 [23].

## 2.6 Referenties

- [1] T. Aernouts, “Organic Bulk Heterojunction Solar Cells”, Chapter 1, PhD-thesis, K.U. Leuven, Belgium, Sept. 2006
- [2] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, J. Mater. Res., Vol. 19, 7 (2004) 1924
- [3] The National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, “What is the energy payback for PV?”, Dec. 2004
- [4] J-M. Nunzi, C.R. Physique 3 (2002) 523
- [5] C.J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J.C. Hummelen, N. S. Sariciftci, Chem. Phys. Lett., 340 (2001) 232
- [6] C. Grasso, “Characterization and Simulation of Three-Dimensional Solid-State Solar Cells”, PhD-thesis University Gent, 2006
- [7] Solar Cell Efficiency Tables (version 28), Progress in Photovoltaics, 14, p.455, august 2006
- [8] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737
- [9] D. Gebeyehu, C. Brabec, N. Sariciftci, Thin Solid Films, 403 (2002) 271
- [10] B. O'Regan, F. Lenzmann, J. Phys. Chem., B 108 (2004) 4342
- [11] C. Rost, K. Ernst, S. Siebentritt, R. Könenkamp, M. Lux-Steiner, “Transparent *p*-type semiconductors for the ETA-solar cell with extremely thin absorber”, Proc. of the 2nd World Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 212–215, Vienna, 1998.
- [12] C. Grasso, K. Ernst, R. Könenkamp, M.C. Lux-Steiner, M. Burgelman, “Photoelectrical Characterisation and Modelling of the Eta-Solar Cell”, Proc. of the 17th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf., WIP-Renewable Energies, Vol. 1 (2001), 211
- [13] A. Wahi, R. Engelhardt, P. Hoyer, R. Könenkamp, “Interface characterisation of amorphous silicon on titaniumdioxide: towards a solid-state sensitizer cell, Proc. of the 11th Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 714–717, Montreux, 1992

- [14] I. Kaiser, K. Ernst, Ch. Fischer, R. Könenkamp, C. Rost, I. Sieber, M. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 89
- [15] S. Siebentritt, K. Ernst, C. Fischer, R. Könenkamp, M. Lux-Steiner, "CdTe and CdS as extremely thin absorber materials in an *h*-solar cell, Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 1823–1826, Barcelona, 1997
- [16] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, Adv. Mater., 16 (2004) 453
- [17] W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, G. Hadziioannou, Thin Solid Films, 403-404 (2002) 438
- [18] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens, Thin Solid Films, 403-404 (2002) 297
- [19] P. Peumans, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 79-1 (2001) 126
- [20] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. Sariciftci (eds.), Organic Photovoltaics: Concepts and Realization, Springer (2003), p. 214-221
- [21] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A. J. Janssen, N.S. Sariciftci, Synthetic Metals, 121 (2001) 1517
- [22] B. Minnaert, M. Burgelman, E-MRS Spring Conference (Symposium F: Thin Film and Nanostructured Materials for Photovoltaic THINC-PV2), Strasbourg, France (2005)
- [23] B. Minnaert, M. Burgelman, "Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells", Proceedings of NUMOS, pp. 327-339, Gent, Belgium (2007)

## Hoofdstuk 3: Het modelleren van nanogestructureerde zonnecellen: de eenheidscel, het netwerkmodel en het effectieve medium model

### 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk trachten we een nanogestructureerde zonnecel te modelleren. We wensen met dit modelleren een verband te zoeken tussen enerzijds de materiaaleigenschappen, en anderzijds de elektrische karakteristieken van de cel. Een belangrijk doel is het simuleren van de  $JV$ -curve, zowel in het donker als onder belichting. Hieruit volgen de belangrijkste fotonvoltaïsche karakteristieken zoals openklemspanning  $V_{oc}$ , kortsluitstroom  $J_{sc}$ , vulfactor  $FF$  en uiteraard het rendement  $\eta$ . Ook andere metingen kunnen gesimuleerd worden, zoals bijvoorbeeld de quantum efficiëntie en impedantiemetingen. Door dit modelleren willen we inzicht krijgen in de interne fysische processen die plaatsvinden in zonnecellen, maar niet (makkelijk) te meten en te bestuderen zijn. Door de metingen met interne fysische of chemische processen te interpreteren, kan men inzicht krijgen in de oorzaken van de knelpunten, en indien mogelijk, richtlijnen geven om het zonnecelrendement te verbeteren [1].

Het modelleren van nanogestructureerde zonnecellen is echter niet eenvoudig, en dit wegens drie redenen: (i) de geometrie van de nanostructuur is erg ingewikkeld, en wijkt sterk af van de vlakke structuur van bijvoorbeeld een silicium zonnecel. (ii) De schaal waarop de essentiële fenomenen plaatsvinden is erg klein: de typische afstanden voor de fenomenen in een eta-cel zijn ruim minder dan een  $\mu\text{m}$ , en zijn slechts een paar nm voor een organische zonnecel. Dit houdt in dat veel concepten van de klassieke diodetheorie niet zonder aanpassingen, of zelfs helemaal niet mogen toegepast worden. (iii) In organische

zonnecellen overschrijden moleculaire excitatieprocessen, injectie, ladingsoverdracht en recombinatie het kader van de klassieke vastestof halfgeleiderfysica.

Ondanks deze moeilijkheden zijn we van mening dat de principes, waarop bestaande simulatiesoftware is gebaseerd, geldig blijven, vermits deze principes gebaseerd zijn op universele fysische wetten: een elektrisch veld wordt veroorzaakt door een elektrische lading (de vergelijking van Poisson); deeltjes kunnen een infinitesimaal volume binnendringen, ze kunnen in dit volume recombineren, gecreëerd worden, of omgezet worden, en de balans van deze fenomenen zorgt voor variërende concentraties in de tijd (behoudswetten of continuïteitswetten): dit noemt men de “halfgeleidervergelijkingen”, maar hun geldigheid is universeel. Wat echter niet universeel is, en zelfs specifiek voor elke celstructuur, zijn correcte relaties voor de lading, de recombinatie, de stroom,... (dit noemt men de constitutieve vergelijkingen) en het vinden van betrouwbare parameterwaarden voor de beschrijving van de cel.

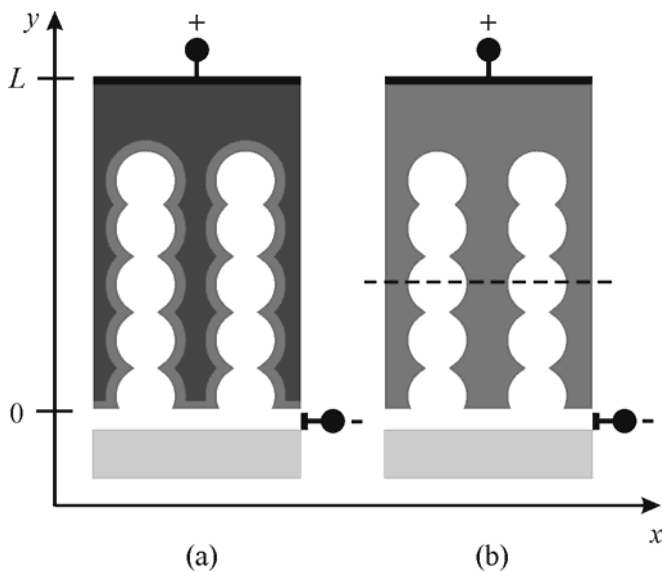
Zoals reeds vermeld, vinden de belangrijkste fenomenen van een nanogestructureerde zonnecel plaats op een microscopische (zelfs “nanoscopische”) schaal, aan de grens tussen het  $n$ - en  $p$ -type materiaal. Een foton wordt geabsorbeerd en geeft aanleiding tot een vrij elektron-gat ( $eh$ ) paar (met al dan niet de vorming van een exciton als tussenstap). De microscopische omgeving waar deze processen plaatsvinden, noemen we verder de “eenheidscel”. Een macroscopische zonnecel beschouwen we als een aaneenschakeling van vele eenheidscellen. Deze aaneenschakeling vormt twee afzonderlijke netwerken, één voor de elektronen en één voor de gaten.

Onze modellen zijn toepasbaar op een brede waaier van nanogestructureerde zonnecellen [2]. We beschrijven eerst de karakteristieken van een zogenaamde “eenheidscel” op een microscopische schaal (paragraaf 3.2), die ontwikkeld werd in [2] en [3]. Daarna beschrijven we twee modellen om deze eenheidscellen op macroscopische schaal toe te passen: het

netwerkmodel, ook ontwikkeld in [2] en [3] (paragraaf 3.3), en het effectieve medium model (paragraaf 3.4). Beide modellen worden met elkaar vergeleken (paragraaf 3.5), en hun resultaten worden besproken (paragraaf 3.6).

## 3.2 De eenheidscel

### 3.2.1 Vereenvoudiging van de complexe structuur



Figuur 3.1: Vereenvoudiging van de complexe structuur van een nanogestructureerde zonnecel. (a) kleurstofzonnecel (DSSC): de (witte)  $\text{TiO}_2$ -korrels ( $n$ -type) worden omhuld door een absorberkleurstof ( $p$ -type). Deze kolomstructuur maakt bijna perfect contact met een goed geleidend elektrolyt. (b) vastestofzonnecel: elke kolom wordt volledig omgeven door een geleidende vaste stof. Langs de onderbroken lijn is er een periodieke ordening op nm-schaal van het  $n$ -type (in het wit) en  $p$ -type (in het grijs) materiaal.

Een nanogestructureerde zonnecel (bvb. een bulk heterojunctie organische zonnecel) vormt een ingewikkeld kluwen door het mengsel van het  $p$ - en  $n$ -type materiaal (zie hoofdstuk 2). Beide materialen vormen hun eigen elektrisch verbonden netwerk dat contact maakt met een elektrode, en zich uitspreidt over bijna de gehele cel. Willen we zo'n complexe structuur modelleren, dan dienen we eerst enkele vereenvoudigingen door te voeren. We vereenvoudigen het interpenetrerende  $n$ - en  $p$ -netwerk (zie figuur 2.4) door de geometrie van figuur 3.1. In een kleurstofzonnecel ("dye sensitized solar cell": DSSC) maakt een goed geleidend elektrolyt bijna perfect contact met de individuele  $\text{TiO}_2$ /kleurstof-korrels. Dus het idealiseren van de willekeurige ordening van de  $\text{TiO}_2$ -korrels leidt tot de structuur van figuur 3.1(a). Voor op  $\text{TiO}_2$ -gebaseerde vastestofcellen (eta-cellen, 3D-cellen) gebruiken we de structuur van figuur 3.1(b), vermits er geen afzonderlijke absorber (de kleurstof, "dye") aanwezig is. Ook de geometrie van organische bulk heterojunctie cellen kan vereenvoudigd worden naar de structuur van figuur 3.1(b). Langs de onderbroken lijn van figuur 3.1(b) is er in deze vereenvoudiging een periodieke ordening op nm-schaal van het  $n$ - en  $p$ -type materiaal.

### 3.2.2 Zonnecel met periodieke randvoorwaarden

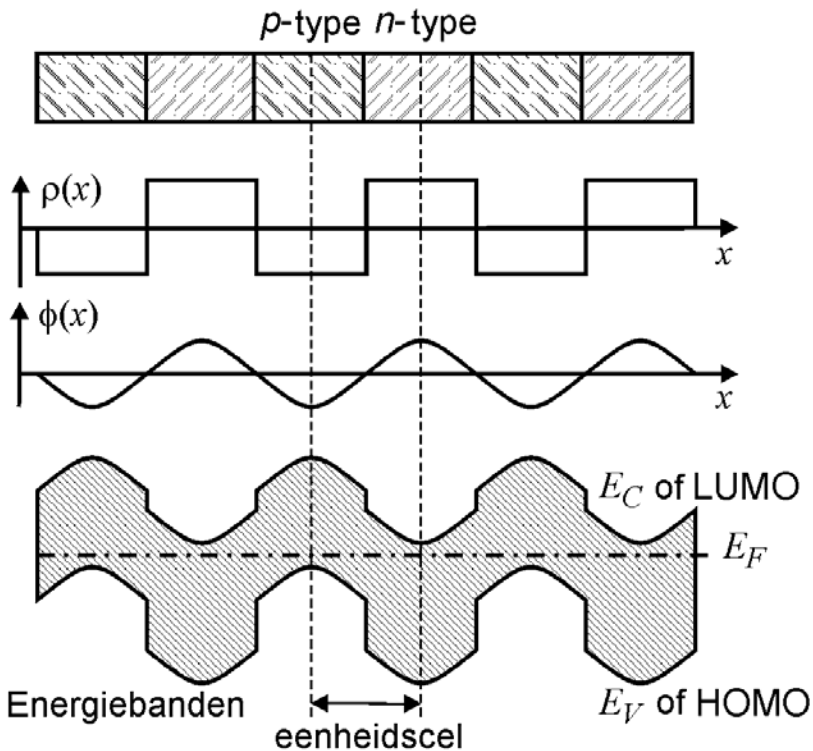
De morfologie langs de onderbroken lijn in figuur 3.1 kan verder vereenvoudigd worden zoals in figuur 3.2. Wegens de periodiciteit van de structuur kunnen we een eenheidscel definiëren tussen de onderbroken lijnen in figuur 3.2. Op deze lijnen gelden Neumann-type randvoorwaarden voor de elektrostatische potentiaal  $\phi$ , namelijk  $\partial\phi/\partial x = 0$ , en door deze lijnen loopt geen stroom in de  $x$ -richting. Ook de ladingsdichtheid  $\rho(x)$  en de elektrostatische potentiaal  $\phi(x)$  van zo'n periodieke ordening van een  $p$ - en een  $n$ -type materiaal zijn in figuur 3.2 aangeduid onder evenwichtsvoorwaarden, m.a.w. bij geen aangelegde spanning  $V = 0$  V, en in het donker. Het energiebanddiagram wordt bekomen door het verticaal spiegelen van het  $\phi(x)$  diagram en het neerwaarts verschuiven in elk



materiaal over een energie  $\chi$  en  $\chi + E_g$ , met  $\chi$  de elektronenaffiniteit en  $E_g$  de bandgap van de materialen:

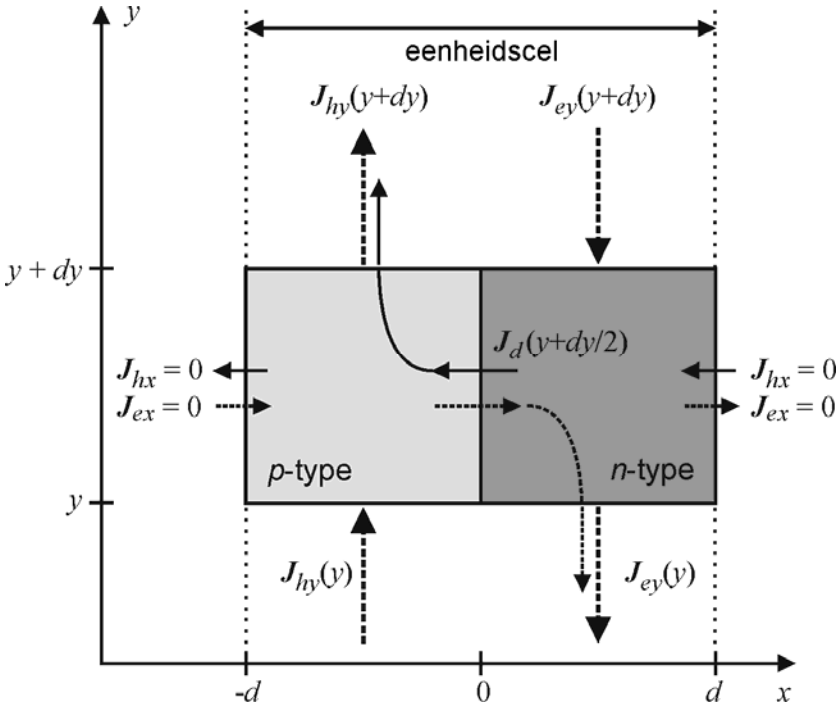
$$E_C(x) = -q\phi(x) - \chi(x) \quad (3.1)$$

$$E_V(x) = -q\phi(x) - \chi(x) - E_g(x) \quad (3.2)$$



Figuur 3.2: De periodieke ordening van een  $n$ - en  $p$ -type materiaal. Een eenheidscel is aangeduid door de onderbroken lijnen. De ladingsdichtheid  $\rho(x)$ , de elektrostatische potentiaal  $\phi(x)$ , en het evenwichtsbanddiagram zijn aangegeven. Het gearceerde deel in het energiebanddiagram is de bandgap of verboden zone.

Zoals reeds vermeld in hoofdstuk 2, dient in organische structuren de energie  $E_C$  van de conductieband vervangen te worden door het LUMO-energieniveau, en de energie  $E_V$  van de valentieband door het HOMO-energieniveau.



Figuur 3.3: Een symmetrische eenheidscel in een nanogestructureerde zonnecel onder stroomvoerende condities.  $J_e$  en  $J_h$  zijn de elektronen- en gatenstroom. Een laterale stroom (in de  $x$ -richting)  $J_d$  wordt gegenereerd aan de junctie van de eenheidscel aan  $x = 0$ , maar  $J_{ex} = J_{hx} = 0$  aan de grenzen van de eenheidscel ( $x = -d$  en  $x = d$ ). De gatenstroom  $J_{hy}$  wordt gecollecteerd aan  $y = L$  in het  $p$ -type netwerk, en de elektronenstroom  $J_{ey}$  aan  $y = 0$  in het  $n$ -type netwerk.

Het concept van de eenheidscel wordt ingewikkelder onder niet-evenwichtsvoorwaarden ( $V \neq 0$  V en/of onder belichting). Een stroomdichtheid  $J_d$  wordt dan gegenereerd aan de junctie van de eenheidscel (figuur 3.3). Deze stroom wordt afgevoerd via een

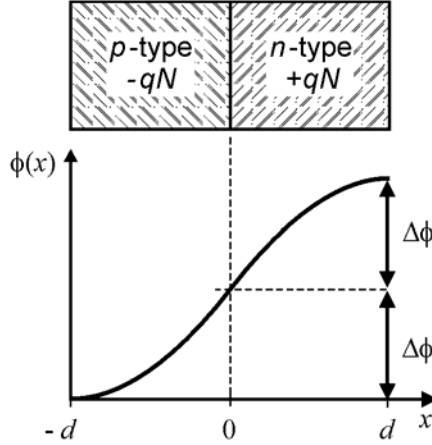
gatenstroom  $J_h$  in het  $p$ -type netwerk, en als een elektronenstroom  $J_e$  in het  $n$ -type netwerk. Zoals opgelegd door de periodieke ordening van de eenheidscellen in de  $x$ -richting, kan geen stroom vloeien door de grenzen van de eenheidscel in de  $x$ -richting:  $J_{hx} = J_{ex} = 0$  aan  $x = -d$  en aan  $x = +d$ . In plaats daarvan vloeit de stroom in de  $y$ -richting naar de contacten:  $y = 0$  voor de elektronen, en  $y = L$  voor de gaten (de contacten liggen buiten figuur 3.3, ze zijn wel aangeduid in figuur 3.1)

Onder niet-evenwichtsvoorwaarden is het begrip “eenheidscel” duidelijk een tweedimensionale structuur. Er is echter een groot verschil in schaal tussen de  $x$ - en  $y$ -richting. De typische dimensie  $d$  van een eenheidscel is slechts enkele nanometer voor een organische zonnecel, tot enkele tientallen nanometer voor een op  $\text{TiO}_2$  gebaseerde DSSC. Daarentegen is de typische totale celdikte  $L$  ongeveer 100 nm voor een organische zonnecel, en tot 10  $\mu\text{m}$  voor een DSSC. De variaties in de  $y$ -richting zijn dus minstens een grootteorde trager dan deze in de  $x$ -richting. Daarom zullen we onze eenheidscel beschouwen als ware er geen  $y$ -variaties (dus als een ééndimensionale cel), en elk resultaat toepassen op elke afzonderlijke positie  $y$ .

### 3.2.3 De eenheidscel is een vlakkebandzonnecel.

De eerste stap in het modelleren van een macroscopische zonnecel is het berekenen van de  $JV$ -karakteristieken van een eenheidscel: dit kunnen we beschouwen als een “lokale” interne  $JV$ -karakteristiek van de cel. Analytisch is dit niet eenvoudig omdat, wegens de kleine dimensies, de gebruikelijke fotonvoltaïsche concepten niet van toepassing zijn (bijvoorbeeld het concept van een depletielaag, een quasi-neutraal gebied, de diffusie van minoritairen,...). Ook numerieke berekeningen zijn problematisch voor de meeste zonnecelsimulators, zoals SCAPS [4] [5] en PC-1D [6], vermits er geen Neumann-type randvoorwaarden in geïmplementeerd zijn. We kunnen echter een gemakkelijke, maar goede benadering doorvoeren, gebaseerd op het feit dat er bijna geen elektrostatische

potentiaalval over de eenheidscel staat: de eenheidscel is in essentie een vlakkebandcel (“flat-band cell”) [3].



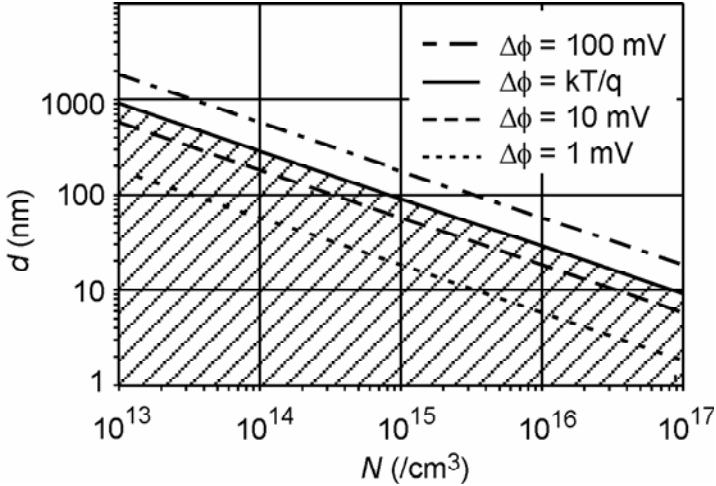
Figuur 3.4: Een eenheidscel met periodieke randvoorwaarden ( $\partial\phi/\partial x = 0$  aan  $x = \pm d$ ) en een elektrostatistische potentiaalval  $\Delta\phi$  aan elke zijde. Het  $p$ -gebied ( $-d < x < 0$ ) bezit een ladingsdichtheid  $-qN$ . Het  $n$ -gebied ( $0 < x < d$ ) bezit een ladingsdichtheid  $+qN$ .

We maken eerst deze laatste uitspraak plausibel door een eenheidscel te beschouwen met een ladingsdichtheid  $-qN$  in het  $p$ -type gedeelte, en  $qN$  in het  $n$ -type gedeelte van de symmetrische eenheidscel (figuur 3.4). Wanneer  $\partial\phi/\partial x = 0$  bij  $x = -d$  en bij  $x = d$ , dan is de potentiaalval  $\Delta\phi$  over elk deel gegeven door:

$$\Delta\phi = \frac{qNd^2}{2\varepsilon_s\varepsilon_0} \quad (3.3)$$

met  $\varepsilon_s$  de relatieve permittiviteit van beide materialen. Figuur 3.5 toont de relatie tussen de dichtheid van de ladingsdragers  $N$  en de dikte  $d$  voor een vaste  $\Delta\phi$ . De potentiaalval over de eenheidscel kan verwaarloosd worden wanneer deze kleiner is dan de thermische spanning,  $\Delta\phi < kT/q$ , en de energiebanden

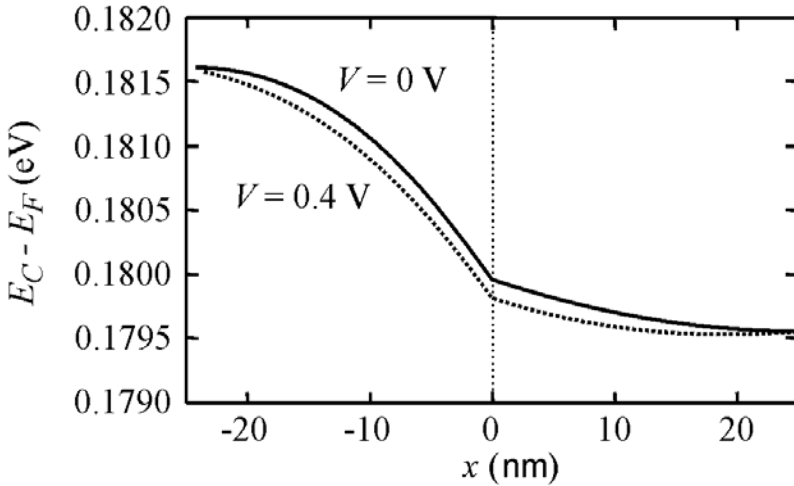
zijn dan in essentie vlak in de  $x$ -richting. Alle eenheidscellen met  $(N,d)$ -waarden in het gearceerde gebied van figuur 3.5 kunnen dus beschouwd worden als vlakkebandcellen. De meeste nanogestructureerde zonnecellen bevinden zich in dit gearceerde gebied.



Figuur 3.5: De relatie tussen de dichtheid van de ladingsdragers  $N$  en de dikte  $d$  voor een gegeven potentiaalval  $\Delta\phi$ , berekend met vergelijking (3.3) en  $\epsilon_s = 3$ . Alle eenheidscellen met  $(N,d)$ -waarden in het gearceerde gebied, onder de lijn  $\Delta\phi = kT/q$ , kunnen beschouwd worden als vlakkebandcellen.

Deze laatste uitspraak controleren we nu door numerieke berekeningen voor een CdTe/TiO<sub>2</sub> nanogestructureerde eta-zonnecel met de zonnecelsimulator SCAPS. We verkiezen een anorganische nanogestructureerde zonnecel te simuleren boven een organische, omdat SCAPS ontwikkeld werd voor anorganische dunnefilmzonnecellen, in het bijzonder voor CdTe en Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-zonnecellen. De resultaten zullen echter ook toepasbaar zijn op de meeste nanogestructureerde cellen, waaronder organische zonnecellen. Zoals alle veelgebruikte zonnecelsimulators, kan SCAPS enkel omgaan met Dirichlet-type randvoorwaarden waar de elektrostatische potentiaal  $\phi$ , en dus de conductieband  $E_C$ , worden opgelegd aan de grenzen, bijvoorbeeld door het specificeren van de werkfuncties  $\Phi_{m1}$  en

$\Phi_{m2}$  van de contacten. Neumann-type randvoorwaarden kunnen echter gesimuleerd worden in SCAPS wanneer gepaste, fictieve waarden opgelegd worden voor beide werkfuncties van de contacten, die zó gekozen worden dat  $\partial\phi/\partial x = 0$  aan de grenzen. Deze  $\Phi_{m1}$  en  $\Phi_{m2}$  waarden dienen in het programma manueel aangepast te worden voor elke biasspanning  $V$ , wat de numerieke berekening arbeidsintensief maakt. De andere simulatieparameters halen we uit [7].



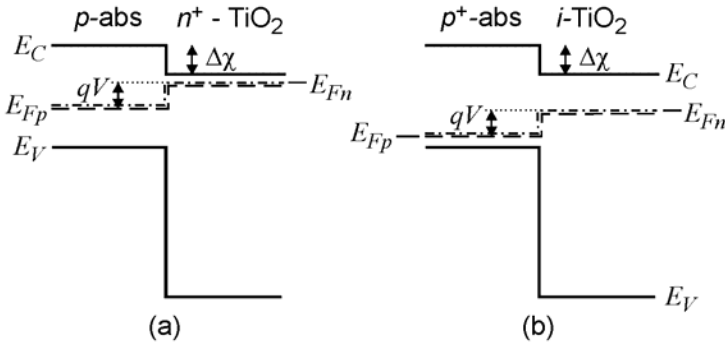
Figuur 3.6: SCAPS-simulatie van de elektrostatistische potentiaal  $\phi(x)$  van een dunne CdTe/TiO<sub>2</sub> nanogestructureerde zonnecel. De volle en onderbroken lijn geven respectievelijk de situatie voor geen biasspanning ( $V = 0$ ) en voor voorwaartse spanning ( $V = 0,4$  V). Om Neumann-type randvoorwaarden ( $\partial\phi/\partial x = 0$  aan de grenzen) te simuleren, werden specifieke waarden voor de werkfuncties van de contacten opgelegd:  $\Phi^{\text{TiO}_2} = 4,6796$  eV en  $\Phi^{\text{CdTe}} = 4,6816$  eV (bij  $V = 0$ ) of  $5,0816$  eV (bij  $V = 0,4$  V).

In figuur 3.6 werd een periodieke eenheidscel gesimuleerd, bestaande uit 25 nm  $p$ -type CdTe en 25 nm bijna intrinsiek TiO<sub>2</sub>. De knik aan  $x = 0$  wordt veroorzaakt door het grote

verschil in diëlektrische constante tussen  $\text{TiO}_2$  ( $\epsilon_s = 40$  verondersteld) en  $\text{CdTe}$  ( $\epsilon_s = 10$ ). De totale bandafbuiging in figuur 3.6 bedraagt slechts 2 mV, wat volledig verwaarloosd mag worden. Dus gedraagt deze eenheidscel zich effectief als een vlakkebandcel.

### 3.2.4 Energiebanddiagram van een vlakkeband-zonnecel

Het energiebanddiagram van een vlakkebandzonnecel kan geconstrueerd worden zoals aangeduid in figuur 3.7. We gebruiken de terminologie van een eta-cel (een heel dunne p-type absorber op een  $\text{TiO}_2$ -korrel), maar dezelfde principes gelden voor alle nanogestructureerde zonnecellen, zoals bijvoorbeeld een organische zonnecel.



Figuur 3.7: De vlakkebandbenadering van een eenheidscel in een periodieke structuur met het  $n$ -gebied (a) of het  $p$ -gebied (b) sterker gedopeerd.

In onze vlakkebandcelbenadering zijn de conductie- en valentieband vlak. Er is enkel een discontinuïteit aan de junctie, opgelegd door het verschil in elektronenaffiniteit  $\Delta\chi$  en de bandgap  $\Delta E_g$  tussen de twee materialen: dit volgt uit vergelijking (3.1). We nemen hiervoor de elektronenaffiniteit  $\Delta\chi = \chi^{\text{TiO}_2} - \chi^{\text{abs}} = 0,4$  eV, wat van toepassing is voor  $\text{CdTe}$  en  $\text{TiO}_2$ . In de literatuur worden waarden gegeven voor  $\Delta\chi$  tot 0,7 eV [7]. Ook beide Fermi-niveaus (of elektrochemische

potentialen)  $E_{Fn}$  en  $E_{Fp}$  zijn vlak, vermits we veronderstelden dat er geen stroom vloeit in de  $x$ -richting in onze ééndimensionale vlakkebandcel, met uitzondering van de stroom  $J_d$  door de junctie. Deze stroom ontstaat door het verschil  $qV_d$  tussen de Fermi-niveaus, met  $V_d$  de “aangelegde spanning” over de eenheidscel.

We voeren een verdere vereenvoudiging door en veronderstellen dat in de  $p$ -absorber enkel gaten aanwezig zijn, en dat dus de elektronenconcentratie mag verwaarloosd worden in alle omstandigheden. Analooch beschouwen we dat het  $\text{TiO}_2$  een materiaal is met enkel elektronen, en dat de gatenconcentratie altijd mag verwaarloosd worden. Voor  $\text{TiO}_2$  wordt dit gerechtvaardigd door de grote bandgap  $E_g > 3$  eV. Voor  $p$ -absorbers in eta- and 3-D cellen, zoals bijvoorbeeld  $\text{CuInS}_2$  of  $\text{CdTe}$ , is deze vereenvoudiging niet zo sterk te rechtvaardigen vermits de bandgap  $E_g$  enkel ongeveer 1,5 eV bedraagt. In organische fotonvoltaïsche materialen, inclusief de meeste polymeren en fullerenen, is deze veronderstelling gerechtvaardigd vermits de meeste materialen hetzij elektronen-hetzij gatengeleiders zijn, en ambipolaire geleiding zelden vastgesteld wordt in deze materialen. Deze laatste vereenvoudiging houdt dus in dat de positie van  $E_{Fn}(\text{abs})$  in de  $p$ -absorber en van  $E_{Fp}(\text{TiO}_2)$  in het  $\text{TiO}_2$  irrelevant is: we dienen enkel  $E_{Fp}(\text{abs})$  en  $E_{Fn}(\text{TiO}_2)$  te kennen. We weten reeds dat:

$$E_{Fn}(\text{TiO}_2) - E_{Fp}(\text{absorber}) = qV \quad (3.4)$$

Om de positie te bepalen van één van de twee relevante Fermi-niveaus, drukken we uit dat de totale lading nul moet zijn in de eenheidscel van een periodieke structuur.

We illustreren dit in het meest eenvoudige geval waarbij beide lagen even dik zijn ( $d^{\text{TiO}_2} = d^{\text{abs}}$ ), en waarbij de effectieve toestandsdichtheid dezelfde is voor beide materialen, en voor beide ladingsdragers (dus,  $N_V^{\text{TiO}_2} = N_C^{\text{TiO}_2} = N_V^{\text{abs}} = N_C^{\text{abs}}$ ). Een algemenere formulering vormt geen probleem, maar zou nauwelijks iets nieuws bijdragen.



In een  $pn^+$  cel (met  $N_D^{\text{TiO}_2} \gg N_A^{\text{abs}}$ , zie figuur 3.7(a)) kunnen de gaten in  $\text{TiO}_2$  verwaarloosd worden, net zoals de elektronen en gaten in de absorber. De neutraliteitsvoorwaarde wordt dan:

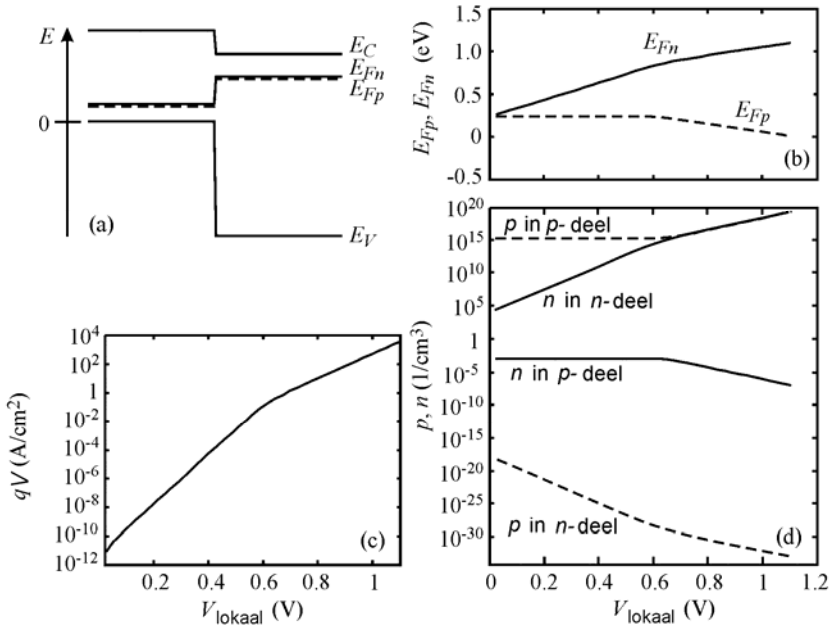
$$\begin{aligned} N_A^{\text{abs}} + n^{\text{abs}} - p^{\text{abs}} &= N_D^{\text{TiO}_2} - n^{\text{TiO}_2} + p^{\text{TiO}_2} \\ N_A^{\text{abs}} &\approx N_D^{\text{TiO}_2} - n^{\text{TiO}_2} \quad (3.5) \\ E_C(\text{TiO}_2) - E_{Fn}(\text{TiO}_2) &= kT \ln \left( \frac{N_C^{\text{TiO}_2}}{N_D^{\text{TiO}_2}} \right) \end{aligned}$$

De positie van  $E_{Fn}(\text{TiO}_2)$  wordt makkelijk bepaald door vergelijking (3.5), en dan wordt het energieniveau  $E_{Fp}(\text{abs})$  op een energie  $qV$  onder  $E_{Fn}(\text{TiO}_2)$  geplaatst. De  $p$ -absorber is volledig ontruimd en de  $\text{TiO}_2$ -korrel is geneutraliseerd door bijna gelijke dichtheden van geïoniseerde donoren en elektronen. De ladingsdichtheid in deze structuur is ongeveer  $-qN_A^{\text{abs}}$  aan de linkerzijde en  $+qN_A^{\text{abs}}$  aan de rechterzijde van de junctie. Deze wordt dus bepaald door de laagste van de twee dopingsdichtheden  $(N_A^{\text{abs}}, N_D^{\text{TiO}_2})$ . Bij hoge voorwaartse spanning  $V$  nadert  $E_{Fp}$  de valentieband in de absorber, en de gaten worden belangrijk (figuur 3.8(b)).

In een  $p^+n$  cel (met  $N_A^{\text{abs}} \gg N_D^{\text{TiO}_2}$ , zie figuur 3.7(b) die geldt voor een bijna intrinsiek  $\text{TiO}_2$ , dus voor  $N_D^{\text{TiO}_2} \rightarrow 0$ ) kunnen de elektronen in de absorber verwaarloosd worden, net zoals de elektronen en gaten in  $\text{TiO}_2$ . De neutraliteitsvoorwaarde wordt dan:

$$\begin{aligned} N_A^{\text{abs}} + n^{\text{abs}} - p^{\text{abs}} &= N_D^{\text{TiO}_2} - n^{\text{TiO}_2} + p^{\text{TiO}_2} \\ N_A^{\text{abs}} - p^{\text{abs}} &\approx 0 \quad (3.6) \\ E_{Fp}(\text{abs}) - E_V(\text{abs}) &= kT \ln \left( \frac{N_V^{\text{abs}}}{N_A^{\text{abs}}} \right) \end{aligned}$$

De positie van  $E_{Fp}(\text{abs})$  wordt makkelijk bepaald door vergelijking (3.6), en dan wordt  $E_{Fn}(\text{TiO}_2)$  op een energie  $qV$  boven  $E_{Fp}$  geplaatst. Opnieuw is de lading gerelateerd tot de laagste van de twee dopingsdichtheden. Bij hoge voorwaartse spanning  $V$  nadert  $E_{Fn}$  de conductieband in  $\text{TiO}_2$  (wanneer  $\Delta\chi > 0$ ), en de elektronen worden belangrijk, zoals te zien is in figuur 3.8(b).



Figuur 3.8: Analyse van een vlakkeband  $p^+$ -absorber/  $n$ - $\text{TiO}_2$  zonnecel. (a) Band diagram bij  $V_{\text{lokaal}} = 0,5 \text{ V}$  met definitie van de energieniveaus. (b) Ligging van de Fermi-niveaus  $E_{Fp}(V_{\text{lokaal}})$  en  $E_{Fn}(V_{\text{lokaal}})$ . (c) Donkerstroom  $qV(V_{\text{lokaal}})$ . (d) Ladingsdichtheden  $n(V_{\text{lokaal}})$  en  $p(V_{\text{lokaal}})$ . Parameters:  $p$ -zijde:  $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en  $E_g = 1,5 \text{ eV}$ ;  $n$ -zijde:  $N_D = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  en  $E_g = 3 \text{ eV}$ ; beide zijden:  $d = 25 \text{ nm}$ ; junctie:  $\Delta\chi = 0,4 \text{ eV}$ ; levensduur  $\tau = 1 \text{ ns}$ ; interface recombinatiesnelheid  $S_i = 5 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ .

Vermits de periodieke randvoorwaarden en de smalle dikte ladingsneutraliteit opleggen, is de lading in beide delen, en dus

ook de potentiaalval erover, heel klein. Een nettolading van  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  over twee 25 nm dikke korrels leidt inderdaad tot een elektrische potentiaalsval  $\Delta\phi < 2 \text{ mV}$  over één eenheidscel. Merk op dat  $\Delta\phi$  vergeleken moet worden met de ingebouwde potentiaal  $V_{bi}$  (of diffusiepotentiaal) in een dikke vlakke diode. Men mag dit niet verwarren met de spanningsval  $V$  die aan de externe contacten gemeten kan worden, en die verband houdt met de splitsing van de quasi-ferminiveaus (vergelijking 3.4). Simulaties tonen aan dat de vuistregels in vergelijkingen (3.5) en (3.6) gelden blijven onder belichting: de eenheidscel blijft een vlakkebandcel, m.a.w. de elektrostatische potentiaal en de conductieband blijven constant over de positie  $x$  van de cel. De positie van de Ferminiveaus van de minoritairen ( $E_{Fn}$  aan de  $p$ -zijde en  $E_{Fp}$  aan de  $n$ -zijde) echter wordt bepaald door de belichtingsintensiteit en de aangelegde spanning  $V_d$ . In figuur 3.7 hebben we de Ferminiveaus samenvallend getekend in elk materiaal, maar de precieze positie van de Ferminiveaus van de minoritairen is door onze veronderstellingen niet relevant.

### 3.2.5 De $JV$ -karakteristieken van de eenheidscel

De ladingsdichtheden kunnen makkelijk bepaald worden in het donker met dit eenvoudige model. De donkerstroom  $J_d$  in onze vlakkebandcel wordt bepaald door recombinatie. Bij lage injectie zijn alle mogelijke recombinatiemechanismen evenredig met het verschil van ladingsdichtheid van de minoritairen ten opzichte van de evenwichtsconcentratie. Contactrecombinatie wordt buiten beschouwing gelaten vermits er in de periodieke structuur geen contacten zijn met de eenheidscellen. Bulk recombinatie is slechts belangrijk in het absorbermateriaal met z'n lage  $E_g$ . De relevante minoritairen zijn daarom de minoritairen in de absorber (dit kunnen ofwel elektronen, ofwel gaten zijn, afhankelijk van de dopingsverhouding tussen absorber en  $\text{TiO}_2$ : in een  $pn^+$  cel (figuur 3.7(a)),  $n_{\text{minor}} = p^{\text{abs}}$ , en in een  $p^+n$  cel (figuur 3.7(b)),  $n_{\text{minor}} = n^{\text{abs}}$ , bij een matige biasspanning  $V_d$ . Het dominante pad voor interface recombinatie ligt tussen de conductieband van  $\text{TiO}_2$  en de valentieband van de absorber, wanneer  $\Delta\chi > 0$  (= de situatie in figuur 3.7). De

relevante minoritairenconcentratie  $n_{\text{minor}}$  is dus ofwel de gatenconcentratie in de absorber, ofwel de elektronenconcentratie in  $\text{TiO}_2$ , afhankelijk welke van de twee de kleinste is. In een  $pn^+$  cel (figuur 3.7(a)) is de minoritairenconcentratie aan de interface  $n_{\text{minor}} = p^{\text{abs}}$ , en in een  $p^+n$  cel (figuur 3.7(b)),  $n_{\text{minor}} = n^{\text{TiO}_2}$ . In alle situaties varieert  $n_{\text{minor}}$  exponentieel met de aangelegde spanning  $V_d$  (figuur 3.8), en kan makkelijk berekend worden met vergelijkingen (3.5) of (3.6). De recombinatiestroom  $J_d$  wordt dus:

$$J_d = \frac{qd_p}{\tau} [n_{\text{minor}}(V) - n_{eq}] \quad \text{bulk recombinatie, of}$$

$$J_d = qS_i [n_{\text{minor}}(V) - n_{eq}] \quad \text{interface recombinatie, (3.7)}$$

met  $n_{\text{minor}}(V) = n_{eq} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$

met  $d_p$  de dikte van de absorber van de eenheidscel, en  $n_{eq}$  de evenwichtsconcentratie van de minoritairen aan de interface. De bulk- en interface recombinatie in de absorber worden beschreven door respectievelijk een levensduur  $\tau$ , en een interface recombinatiesnelheid  $S_i$ . De lokale  $JV$ -karakteristiek, berekend met vergelijking (3.7) wordt getoond in figuur 3.8 voor een  $p^+n$  cel. Aan  $V = V_{\text{knik}} = 0,6 \text{ V}$ , is er een knik in de  $JV$ -curve. Voor hogere aangelegde spanningen is de gaten- en elektronenconcentratie gelijk, en dus zijn er niet langer minoritairen. De eenvoudige vergelijkingen (3.7) zijn dan niet van toepassing. De toepassing van de volledige Shockley-Read-Hall uitdrukkingen [8] leidt tot een exponentiële  $JV$ -wet met een dalende helling:

$$J_d \propto \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad , \quad V \geq V_{\text{knik}} \quad (3.8)$$

Het is niet mogelijk om vergelijking (3.7) correct te verifiëren met een ééndimensionale zonnecelsimulator, vermits in de ééndimensionale structuur van figuur 3.3 er geen stroom  $J_x$  is in de  $x$ -richting. Bij de simulatie van slechts één eenheidscel is een

$J_x$  mogelijk wanneer we een gatenselectief en een elektronenselectief contact aanbrengen aan respectievelijk de absorber en  $\text{TiO}_2$ ; we veronderstellen dan dat er geen recombinatie van de minoritairen is aan beide “contacten”. We voeren ééndimensionale SCAPS-simulaties uit, en passen manueel  $\phi_{m1}$  and  $\phi_{m2}$  aan voor elke biasspanning en voor elke belichting, om aan de voorwaarde  $\partial\phi/\partial x = 0$  te voldoen aan de grenzen (zie paragraaf 3.2.3).

Deze simulaties bevestigen de grote lijnen van dit eenvoudige model: de karakteristieken in het donker hebben een exponentiële vorm, en de  $JV$ -curve onder belichting wordt bekomen door de donkere curve naar omlaag te verschuiven. We herhalen echter dat een eenheidscel in onze periodieke structuur niet volledig ééndimensionaal kan zijn, vermits de stroom dient weg te vloeien als een laterale stroom  $J_y$  (figuur 3.3).

We merken ook nogmaals op dat de afwezigheid van een elektrisch veld  $E$  in een vlakkeband eenheidscel de collectie van de door belichting gegenereerde ladingsdragers niet onmogelijk maakt. Er werd in de literatuur reeds meermaals aangetoond dat er andere drijvende krachten (naast  $E$ ) bestaan die de gegenereerde  $eh$ -paren scheiden: de discontinuïteit van de conductieband  $\Delta E_C = \Delta\chi$  (gunstig wanneer positief, zoals in figuur 3.2), en van de valentieband  $\Delta E_V = \Delta E_C + \Delta E_C$  (altijd gunstig vermits  $\text{TiO}_2$  een grote bandgap heeft), en ook de selectiviteit van de contacten [9] [10] [11]. Dus veronderstellen we dat alle fotonen die geabsorbeerd worden in de kleine eenheidscel bijdragen tot de lokale lichtstroom  $J_L$ , die opgeteld wordt bij de donkerstroom  $J_d$  (merk op dat, wanneer  $V_d > 0$ , beide stromen een tegengestelde zin hebben.).

Ideaal (bij  $T = 0$ ) heeft de vlakkeband eenheidscel een lokale openklemspanning  $V_{oc}$  gelijk aan de bandgap  $E_g(\text{abs})$  van de absorber, of aan de “interface bandgap”  $E_g(\text{abs}) - \Delta\chi$ , afhankelijk welke de kleinste is. Bij  $T > 0$  verlaagt de donkere recombinatiestroom de openklemspanning  $V_{oc}$  met

$(kT/q)\ln(a/\tau J_L)$  of  $(kT/q)\ln(S_i a/J_L)$ , wat wordt verkregen door vergelijking (3.7) in te voegen in de vergelijking voor  $V_{oc}$ ; ( $a$  is een gepaste constante). In wat volgt beschouwen we  $V_{oc}$  als een parameter.

### **3.3 Het netwerk model**

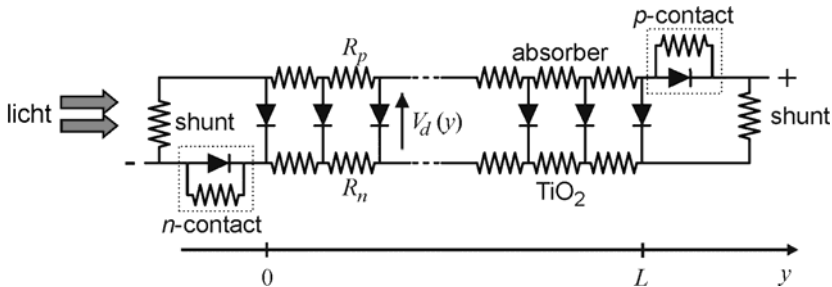
In het netwerk model (NM) ontkoppelen we de effecten op microscopische (nm) en macroscopische ( $\mu\text{m}$ ) schaal.

Op microscopische schaal vereenvoudigen we de gecompliceerde driedimensionale geometrie van de twee door elkaar lopende netwerken naar een quasi-periodieke ordening van een  $n$ - en een  $p$ -type materiaal, die de eenheidscel vormt. We hebben hierboven aangetoond dat, omwille van de periodieke randvoorwaarden, een eenheidscel in essentie veldvrij is. We noemden ze een vlakkebandcel: de totale bandafbuiging kan volledig verwaarloosd worden.

Op macroscopisch niveau vereenvoudigen we de twee door elkaar lopende netwerken tot een elektrisch netwerk [3]. In een echte vastestof nanogestructureerde zonnecel maakt een driedimensionaal  $n$ -type netwerk elektrisch contact met één elektrode. Het  $p$ -type netwerk vormt een complementair netwerk dat contact maakt met de andere elektrode. Om het model handelbaar te maken, vereenvoudigen we beide netwerken tot één dimensie. We bekomen het netwerk in figuur 3.9. Elke diode in de rij staat voor een periodieke vlakkeband eenheidscel. Zijn lokale  $J_d(V_d)$ -wet bevat alle fysische en chemische fenomenen die plaatsvinden in de eenheidscel. Wanneer complexere mechanismen dan degene hierboven beschreven plaatsvinden, en aanleiding geven tot een niet-exponentiële lokale  $JV$ -wet, kan een algemenere  $J_d(V_d)$  relatie gebruikt worden voor de netwerkdiodes. De weerstanden staan voor de percolatie in het  $p$ -netwerk (bovenaan) en in het  $n$ -netwerk (onderaan). De contacten voor de majoritaire ladingsdragers worden beschreven door een contactweerstand in parallel met een diode die mogelijke Schottky barrières aan de elektrode

beschrijven (figuur 3.9). De minoritairen, die contact maken met de elektrode, worden voorgesteld door middel van een shuntweerstand.

Op deze manier hebben we met het NM een fysisch model gecreëerd voor een kleine eenheidscel (nanometerschaal) en een fenomenologisch netwerkmodel voor de geometrie van de gecompliceerde driedimensionale structuur (macroscopische schaal).



Figuur 3.9: Een ééndimensionaal netwerk van eenheidscellen, voorgesteld door de diodes, wordt gebruikt om een macroscopische nanogestructureerde zonnecel te simuleren. De weerstanden stellen de percolatie van het  $p$ -netwerk (boven) en het  $n$ -netwerk (onder) voor. Twee contactdiodes beschrijven een mogelijke Schottky barrière aan de elektrodes. De terminologie in de figuur is van toepassing voor een vastestof eta- of 3D-zonnecel.

De spanningen van de knooppunten van het bovenste elektrische netwerk in figuur 3.9 stellen de lokale Fermi-niveaus  $E_{Fp}$  (of elektrochemische potentialen) in het  $p$ -gebied van de eenheidscel voor in de fysische situatie. De spanningen van de knooppunten in het onderste netwerk stellen de  $E_{Fn}$ -niveaus voor van het  $n$ -gebied van de eenheidscel. We passen vergelijking (3.4) toe op elke positie  $y$  van het netwerk: het lokale spanningsverschil  $V_d(y)$  over een netwerkdioden op positie  $y$  is dus:

$$V_d(y) = \frac{1}{q} \left( E_{Fn}^{\text{TiO}_2} - E_{Fp}^{\text{abs}} \right) \Big|_{\text{eenheidscel op positie } y} \quad (3.9)$$

De spanning van de knooppunten in de  $n$ -tak is namelijk gelijk aan  $V_n(y) = -E_{Fn}^{\text{TiO}_2}(y)/q$ , en de spanning van de knooppunten in de  $p$ -tak is  $V_p(y) = -E_{Fp}^{\text{abs}}(y)/q$ . Het minteken en de factor  $1/q$  zijn noodzakelijk omdat  $E_F$  een elektronenenergie voorstelt, en niet een elektrische potentiaal. Constante weerstanden staan voor transport door drift en diffusie, omdat een spanningsverschil  $V_d(y_1) - V_d(y_2)$  in het netwerk de Fermiverniveaugradiënt voorstelt in de fysische situatie. Transport door ruimteladingsgelimiteerde stromen zou een aanpassing vereisen van de  $IV$ -wetten voor de weerstanden, nl.  $I \sim V^2 / d^3$ , met  $d$  de lengte van de weerstand.

In de netwerkbeschrijving zijn alle andere fysische grootheden zoals de elektrostatische potentiaal  $\phi$  en de elektronen- en gatenconcentratie  $n$  en  $p$  in de eenheidscel verloren en begrepen in de stroom-spanningswet van de diodes en weerstanden. Ook de tussenstap in organische zonnecellen, waarbij excitonen worden gecreëerd en gedissocieerd, is verloren gegaan.

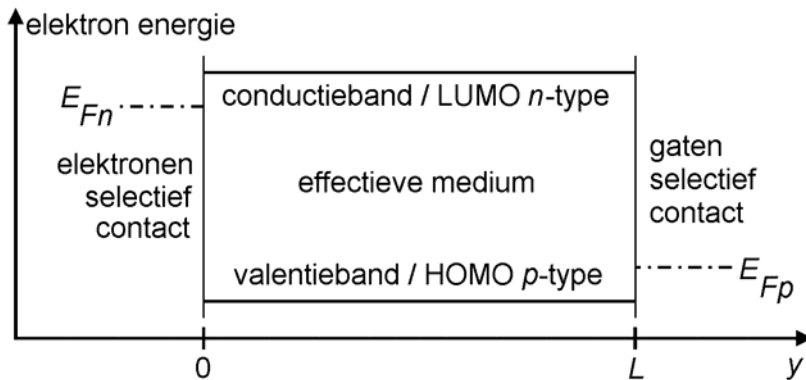
De zonnecellen worden belicht langs één zijde, wat betekent dat, hoe verder het licht doordringt in de cel, hoe minder stroom en spanning de eenheidscellen genereren. De voorste (meest belichte) eenheidscellen genereren meer stroom dan de achterste, minst belichte eenheidscellen. Ideaal worden alle stromen van de eenheidscellen opgeteld om de totale lichtstroom te verkrijgen. De openklemspanningen echter worden niet opgeteld, maar worden eerder uitgemiddeld. Dit is een essentieel verschil met een klassieke zonnecel. We bespreken dit verder kwantitatief in paragraaf 3.6.

### **3.4 Het effectieve medium model**

Een andere methode dan het NM is het effectief medium model (EMM). In dit model stellen we de volledige  $p$ - $n$  nanostructuur



voor door één enkele effectieve halfgeleiderlaag [12] [13] (figuur 3.10), die dan als basis gebruikt wordt in een standaard zonnecelsimulator, zoals bvb. SCAPS.



Figuur 3.10: In het EMM wordt de volledige  $p$ - $n$  nanostructuur voorgesteld door één enkele effectieve halfgeleiderlaag. Het effectieve medium heeft één conductieband, namelijk de conductieband of LUMO van het  $n$ -type materiaal, en één valentieband, namelijk de valentieband of HOMO van het  $p$ -type materiaal.  $E_{Fn}$  en  $E_{Fp}$  stellen de Fermi-niveaus voor van respectievelijk het elektronen- en gatenselectief contact. De figuur is getekend voor een evenwichtstoestand met vlakke banden.

We beschouwen selectieve contacten, m.a.w. één contact accepteert enkel elektronen, en het andere contact accepteert enkel gaten. Dit zorgt voor de drijvende kracht om de gegenereerde elektron-gat paren te scheiden.

Het effectieve medium wordt gekarakteriseerd door een “uitmiddeling” van de eigenschappen van het  $n$ - en het  $p$ -materiaal. Vermits we het  $n$ -gebied in de nanogestructureerde cel beschouwen als een “enkel elektronen”-materiaal, en het  $p$ -gebied als een “enkel gaten”-materiaal, dienen alle eigenschappen die verband houden met ladingsdragers gerelateerd te zijn met hun gepaste gebied. Dus de

elektronenaffiniteit  $\chi$  (die de positie bepaalt van de conductieband of LUMO van het effectieve medium), de elektronenmobiliteit  $\mu_n$ , de diffusieconstante  $D_n$ , de effectieve toestandsdichtheid van de conductieband  $N_C$  ... worden allemaal bepaald door de eigenschappen van het  $n$ -type materiaal. Dit is bvb.  $\text{TiO}_2$  in een vastestof kleurstofzonnecel of een fullereen afgeleide (bvb. PCBM) in een organische bulk heterojunctie zonnecel. Het effectieve medium heeft dus één conductieband, namelijk de conductieband (of LUMO) van het  $n$ -type materiaal (de elektronenacceptor). Analooog worden de eigenschappen die gerelateerd zijn met de gaten (inclusief de positie van de valentieband of de HOMO) bepaald door de eigenschappen van het  $p$ -type materiaal. Dit  $p$ -type materiaal kan een kleurstof/elektrolyt combinatie zijn in een vloeibare DSSC zonnecel, een anorganische halfgeleider in een eta- of 3-D zonnecel, of een polymeer zoals de PPV-afgeleide polymeren MDMO-PPV en MEH-PPV in een organische zonnecel. Het effectieve medium heeft dus één valentieband, namelijk de valentieband (of HOMO) van het  $p$ -type materiaal (de donor).

Wanneer interface recombinatie dominant is, wordt deze bepaald door beide materialen. In het bijzonder wordt de interface bandgap, die in de berekeningen gebruikt wordt voor de minoritairen aan de interface (paragraaf 3.2.5), bepaald door de laagste van de twee conductiebanden (of LUMO's) en de hoogste van de twee valentiebanden (of HOMO's) aan de interface.

Eigenschappen die niet gerelateerd zijn met ladingsdragers, zoals de diëlektrische constante  $\epsilon_s$ , de brekingsindex en de absorptieconstante  $\alpha$ , worden beïnvloed door beide materialen. Hoe precies hangt sterk af van de details en de grootte van het mengsel van beide netwerken. Voor deeltjes kleiner dan de golflengte van de belichting kan een volledige effectieve medium theorie toegepast worden [14].

Om de externe  $JV$ -karakteristieken van het effectieve medium te berekenen, worden alle parameters ingebracht in een

zonnecelsimulator zoals bijvoorbeeld SCAPS. Op die manier kan men ook verschillende effectieve mediumlagen maken in de celstructuur, of zelfs een gegradeerde structuur creëren in de y-richting van de zonnecel. Zo kan men een celstructuur definiëren met pure materialen aan de contacten en een mengsel met geleidelijk veranderende samenstelling van één contact naar het andere [15].

Merk tenslotte op dat in het effectieve medium de tussenstap in organische zonnecellen waarbij excitonen worden gecreëerd en gedissocieerd, verloren gegaan is.

### ***3.5 Equivalentie en vergelijking tussen het netwerk model en het effectieve medium model***

De vraag rijst hoe het NM en het EMM met elkaar gerelateerd zijn: beschrijven ze dezelfde cel en dezelfde fenomenen? We gaan nu dieper in op beide modellen, en bespreken hun onderling verband.

Alle vergelijkingen die het fysische gedrag van een halfgeleidercomponent beschrijven, kunnen kwantitatief voorgesteld worden door een oneindig netwerk. Immers, alle vergelijkingen tussen de spanningen en stromen in het elektrische netwerk hebben exact dezelfde vorm als de discrete vorm van de halfgeleidervergelijkingen: dit werd reeds eind de jaren 60 vastgesteld door C.T. Sah [16] [17] [18]. Het praktische nut van netwerkberekeningen om een zonnecel te simuleren, kent een achteruitgang wegens het bestaan, en het gebruiksgemak van verschillende numerieke simulatiesoftwarepakketten, die de halfgeleidervergelijkingen numeriek oplossen. Toch is een netwerkvoorstelling van een (vereenvoudigde) zonnecel nuttig, want ze geeft een schematisch en intuïtief beeld van de interne werking van de cel (tenminste, voor wie een achtergrond bezit in elektrische netwerken). Het elektrische netwerk opgesteld via het NM is

meer dan een visueel beeld van de interne morfologie. Het representeert een volledig fenomenologisch fysisch model, en is in principe equivalent met het EMM, vermits beiden gebaseerd zijn op dezelfde halfgeleidervergelijkingen. Dit laatste bespreken we verder, maar eerst wensen we een paar kritische opmerkingen te geven.

Meestal wordt een netwerkvoorstelling opgesteld om een kleinsignaal ac-gedrag te beschrijven, dus om de capaciteit en ac-geleiding te verklaren wanneer een kleine ac-spanning of belichting toegepast wordt bovenop een vaste waarde of dc-biasspanning: het lineaire netwerk stelt dan de halfgeleidervergelijkingen voor, gelineariseerd rond de biastoestand. De waarde van alle netwerkelementen hangt dan af van de biaswaarde van alle fysische eigenschappen. In het bijzonder hangen de weerstandswaarden  $R_n$  en  $R_p$  in figuur 3.9 van de biaswaarde van de elektronen- en gatenconcentraties  $n$  en  $p$ . Het is ook gerechtvaardigd om een netwerk op te stellen voor het dc-probleem (zoals we deden in paragraaf 3.3), maar dan dient de oplossing van het probleem (dus de waarden  $n(y)$  en  $p(y)$  op elke positie) gekend te zijn vooraleer waarden kunnen toegekend worden aan de netwerkelementen. Een dc-netwerkmodel wordt dan ook vaak meer beschouwd als een middel om ideeën te visualiseren, dan als een praktisch middel om problemen op te lossen. Echter, in ons geval is de situatie niet zo ongunstig, omdat in belangrijke praktische omstandigheden alle parameters bijna constant zijn over de gehele celdikte. Slechts in de onmiddellijke buurt van de contacten  $y = 0$  and  $y = L$  verschillen de waarden. Verder in dit hoofdstuk zullen we aantonen dat we relevante resultaten bekomen met het netwerkmodel, zelfs indien we constante weerstandswaarden gebruiken over de gehele celdikte  $0 \leq y \leq L$ . Een tweede opmerking is dat ons netwerk een vereenvoudigde versie is van Sah's halfgeleidernetwerk. Het NM omvat dus slechts een beperkt aantal fysische fenomenen. Het EMM daarentegen wordt opgelost met een standaard numerieke simulator, die vaak vele fysische fenomenen bevat. We dienen

dus nauwgezet de verbanden tussen beide modellen te controleren.

Beide modellen implementeren dus de halfgeleider vergelijkingen. In het NM moeten de waarden van de netwerkweerstand  $R_n$  and  $R_p$  zó gekozen worden dat aan de vergelijking van Poisson en de stroomvergelijkingen voldaan is; de continuïteitsvergelijking die generatie en recombinatie beschrijven, zijn vervat in de stroom-spanningswet van de diode. De halfgeleidervergelijkingen zijn automatisch vervuld wanneer de configuratie van het effectieve medium in een zonnecelsimulator gebruikt wordt.

In het algemeen is het NM een intuïtiever model dat kan behandeld worden door programma's voor elektrische netwerken, zoals bijvoorbeeld OrCAD PSPICE [19]. Echter, de interpretatie van de netwerkeigenschappen (spanning en stroom aan de knooppunten) kan slechts gedeeltelijk uitgedrukt worden met fysische grootheden zoals Fermi-niveaus. Zoals reeds vermeld zijn de elektrostatische potentiaal  $\phi$  en de elektronen- en gatenconcentratie  $n$  en  $p$  in de eenheidscel verloren gegaan in de stroom-spanningswet van de diode.

Het EMM toepassen in een zonnecelsimulatorprogramma (bvb. SCAPS) is eenvoudig, maar vereist verschillende parameters, waarvan velen onbekend. Hoewel de interpretatie achteraf eenvoudiger kan zijn dan in het NM, is het probleem de eigenschappen van het effectieve medium naar behoren te definiëren zodat het de fysische structuur correct beschrijft. Met het EMM zijn minder fysische parameters verloren gegaan dan met het NM, maar het is niet altijd eenvoudig de correcte relatie te leggen tussen een fysische parameter van het effectieve medium en een fysische parameter van de echte nanogestructureerde zonnecel.

Sommige problemen zijn eenvoudiger te behandelen met het NM dan met het EMM en vice versa. In het NM kunnen netwerkprogramma's makkelijk transiëntmetingen simuleren na

overschakeling naar een nieuwe toestand (de simulatie van transiëntfenomenen is niet mogelijk in de meeste standaard zonnecelsimulatoren [1]). Maar langs de andere kant bezitten zonnecelprogramma's gebruikt in het EMM wel de mogelijkheid om meer gecompliceerde recombinatiemechanismen te simuleren dan degene in het NM.

We bespraken reeds de betekenis van de weerstanden in het netwerk: ze stellen zowel stroom door diffusie als door drift voor. Wanneer we ideale Shockley diodes gebruiken in het NM is de diodestroom onder belichting gegeven door:

$$J_d(y) = J_s(y) \left[ \exp\left(\frac{qV_d(y)}{kT}\right) - 1 \right] - J_L(y) \quad (3.10)$$

met  $J_s$  de donkerstroom en  $J_L$  de lichtstroom. De lichtstroom is afhankelijk van de lokale generatie  $g_{eh}(x, \lambda)$  van  $eh$ -paren. Zowel in het NM als in het EMM leiden we  $g_{eh}(x, \lambda)$  af uit een eenvoudige absorptiewet  $\exp(-\alpha y)$  met  $y$  de afstand van de voorzijde van de zonnecel waar het licht invalt, en  $\alpha$  de absorptiecoëfficiënt. Het vormt geen probleem om een ingewikkeldere vorm voor de lokale generatie  $g_{eh}(x, \lambda)$  te gebruiken voor de berekeningen. Zo kan bijvoorbeeld SCAPS als input elke vorm voor de generatie aanvaarden uit een extern optisch simulatieprogramma.

De eerste term in vergelijking (3.10) verwijst naar de recombinatie  $U(y)$ . Gelet op het feit dat:

$$n(y) \cdot p(y) = n_i^2 \cdot \exp\left(\frac{E_{Fn}(y) - E_{Fp}(y)}{kT}\right) \quad (3.11)$$

stelt de recombinatieterm in vergelijking (3.10) enkel de fysische recombinatiemechanismen voor die evenredig zijn met  $(pn - n_i^2)$  (met  $n_i$  de intrinsieke ladingsconcentratie). Dit houdt in dat enkel stralingsrecombinatie of directe recombinatie, beschreven door:

$$U_{\text{rad}} = \alpha_r (pn - n_i^2) \quad (3.12)$$

correct voorgesteld wordt in dit model, met  $\alpha_r$  een gepaste constante. De eenvoudige diodewet representeert bijvoorbeeld geen Auger recombinatie, omdat die beschreven wordt door

$$U_{\text{Aug}} = C_n n^2 p + C_p np^2 \quad (3.13)$$

met  $C_n$  en  $C_p$  constant. In siliciumzonnecellen is het dominante mechanisme Shockley-Read-Hall recombinatie (via defectniveaus):

$$U_{\text{SRH}} = \frac{pn - n_i^2}{c_p (n + n_t) + c_n (p + p_t)} \quad (3.14)$$

met  $c_n$  en  $c_p$  constanten, en met  $n_t$  en  $p_t$  de elektronen- en gatenconcentratie indien het Fermi-niveau zich op de positie van het defectniveau  $E_t$  zou bevinden [8]. We merken hieruit dat ideale Shockley diodes deze soort van recombinatie ook kunnen beschrijven, als de term in  $n_t$  of de term in  $p_t$  de termen in  $n$  en  $p$  overtreffen, wat het geval is wanneer de defectniveaus zich dichtbij de valentie- of conductieband bevinden. Omwille van de veronderstelde aanwezigheid van vele defecten aan de interfaces van nanogestructureerde cellen, wordt ook interface-recombinatie beschreven met ideale Shockley diodes, omdat dan de in het algemeen ingewikkelde uitdrukking voor interface recombinatie zich vereenvoudigt tot de bekende SRH uitdrukking (3.14). Andere specifieke recombinatiemechanismen vereisen meer uitgebreide diodewetten.

Het NM en het EMM zijn dus, wanneer ze correct opgezet zijn, in staat dezelfde fysische structuur te beschrijven. De modellen zijn gelijkwaardig, maar men dient er aandacht aan te besteden dat beide methodes echt corresponderen met elkaar. De diodelichtstroom  $J_L(y)$  in het NM kan geïnterpreteerd worden als de generatie van ladingsdragers in een specifiek deel van het effectieve medium. In beide modellen hangt de generatie af van

de positie  $y$  door de absorptiewetten zoals  $\exp(-\alpha y)$ . De diode donkerstroom  $J_S(y)$  in het NM correspondeert met de recombinatie van ladingsdrager op de positie  $y$  in het EMM. In het eendimensionale NM kan de weerstand  $R_n(y)$  (in  $\Omega\text{cm}$ ) gerelateerd worden met de elektronmobiliteit  $\mu_n$  via de resistiviteit  $\rho_n(y) = [q\mu_n n(y)]^{-1}$  (en idem voor  $R_p(y)$ ).

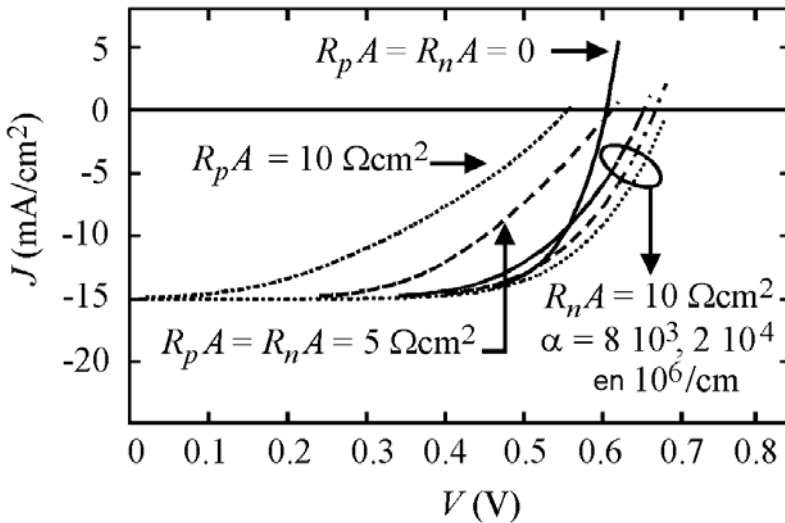
Ter illustratie bestuderen we de invloed van de mobiliteit op de efficiëntie van een zonnecel, zowel met het NM als met het EMM, en vergelijken we de resultaten.

## **3.6 Simulatieresultaten**

### **3.6.1 Resultaten met het netwerkmodel**

We veronderstellen voor onze simulaties dat de  $JV$ -karakteristiek van een vlakkeband eenheidscel een exponentiële functie is, met een idealiteitsfactor van twee. We kiezen  $J_L = 15 \text{ mA/cm}^2$  en  $V_{oc} = 0,8 \text{ V}$  als al het licht geabsorbeerd wordt in één eenheidscel, wat natuurlijk afwijkt van de realiteit. De  $JV$ -karakteristiek van elke individuele eenheidscel wordt aangepast volgens de eigenlijke lichtinval op elke cel, die afneemt volgens  $\exp(-\alpha y)$ , met  $y$  de afstand tot het vlak waar het licht invalt (figuur 3.1 en 3.9). We vereenvoudigen het probleem door alle weerstanden  $R_n$  en alle weerstanden  $R_p$  in het netwerk dezelfde waarde te geven. De weerstanden van de twee subnetwerken worden opgeteld bij de totale gedistribueerde serieweerstand. Het  $n$ -deel ( $\text{TiO}_2$ ) wordt gekarakteriseerd door  $R_n A = \rho_n d / 3(1 - p)$ , met  $\rho_n$  de specifieke resistiviteit van de poreuze  $n$ -laag,  $p$  de porositeit, en  $d$  de afstand tussen de elektrodes. De factor  $1/3$  is toe te schrijven aan het gedistribueerd zijn van de weerstand [10]. Het  $p$ -deel wordt analoog gekarakteriseerd door  $R_p A$ . We bestuderen de invloed van de absorptie  $\alpha$  en van de serieweerstanden  $R_p A$  en  $R_n A$ . Het netwerk kan dan opgelost worden met elk standaard elektrisch netwerkprogramma, zoals bijvoorbeeld OrCAD SPICE [19].

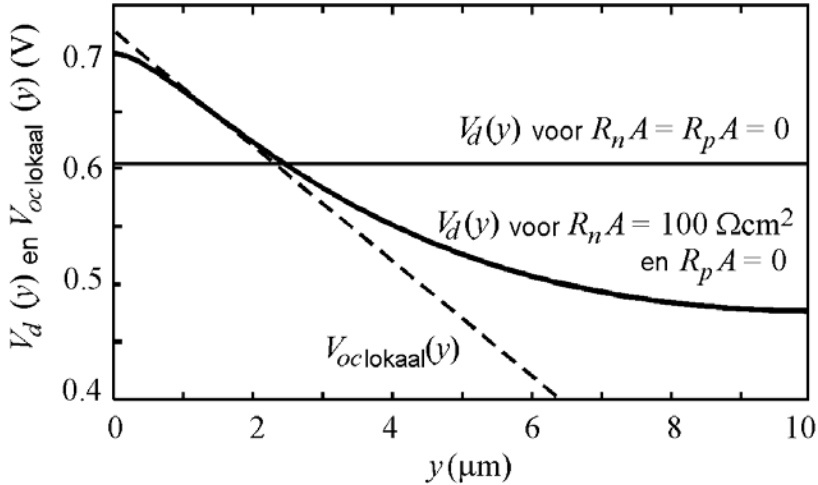




Figuur 3.11: Berekende  $JV$ -karakteristieken. De situatie zonder serieweerstand wordt vergeleken met deze met totale serieweerstand  $R_s.A = (R_n + R_p).A = 10 \Omega.cm^2$ , met  $R_s.A$  volledig in het  $n$ -netwerk, of volledig in het  $p$ -netwerk, of gelijk verdeeld tussen beide netwerken. In het eerste geval zijn de karakteristieken voor drie verschillende absorptiecoëfficiënten  $\alpha$  weergegeven.

In figuur 3.11 vergelijken we de  $JV$ -karakteristieken met en zonder serieweerstand. Zelfs wanneer de totale serieweerstand  $R_s = 0$ , bereikt  $V_{oc}$  niet zijn ideale waarde van 0,8 V. De reden hiervoor is dat alle cellen in de reeks (figuur 3.9) op dezelfde potentiaal gedwongen worden. De eenheidscellen aan de belichte zijde bevinden zich onder hun eigen lokale  $V_{oc,lokaal}(y)$ , de cellen in de bulk en aan het einde van de reeks bevinden zich boven hun lokale  $V_{oc,lokaal}(y)$  (figuur 3.12): bij openklemsituatie van de gehele zonnecel vloeit stroom van de achterste cellen (minst belichte cellen) naar de voorste cellen (meest belichte cellen), en de energie wordt intern gedissipeerd. Dit vormt een inherent nadeel van de geometrische ordening van onze cellen. We merken in figuur 3.11 dat een van nul verschillende weerstand in het  $n$ -subnetwerk de openklemspanning  $V_{oc}$  verbetert. De verklaring hiervoor is dat de achterste cellen, die

ongunstig bijdragen tot  $V_{oc}$ , ontkoppeld zijn door een grotere  $R_n$ . Dit wordt ook geïllustreerd in figuur 3.12. De spanning  $V_d(y)$  over de elementaire cellen is nu niet-uniform: over de cellen aan de belichte zijde staat een grotere  $V_d(y)$ . Dit is gunstig voor de openklemspanning van de gehele cel, die gelijk is aan  $V_{oc} = V_d(0)$  (zie figuur 3.9, met  $R_p = 0$ ).

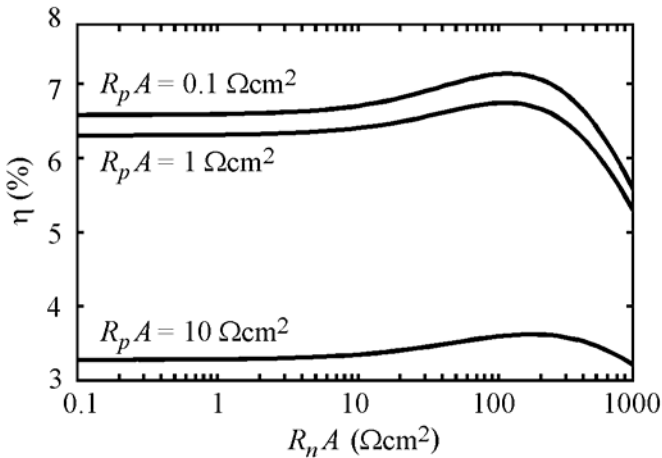


Figuur 3.12: De spanning  $V_d(y)$  over een elementaire eenheidscel in functie van zijn positie (zie figuur 3.9). Het  $p$ -subnetwerk bezit geen weerstand ( $R_p A = 0$ ), het  $n$ -subnetwerk bezit ofwel geen weerstand ( $R_n A = 0$ ), ofwel een weerstand  $R_n A = 100 \Omega cm^2$ . De openklemspanning is aangeduid. Berekend met  $\alpha = 10^4 cm^{-1}$ .

De weerstanden  $R_n$  en  $R_p$  hebben een verschillende invloed op de zonnecel. Een op  $TiO_2$ -gebaseerde nanogestructureerde zonnecel wordt steeds belicht vanaf de  $TiO_2$ -zijde. Het grootste deel van het licht wordt geabsorbeerd dichtbij het vlak van de lichtinval, vooral de korte golflengtes. Vermits de door het licht gegenereerde elektronen weggetrokken worden naar het voorste contact (de kortste afstand), en gaten naar het achtercontact, is een weerstand  $R_p$  in het  $p$ -subnetwerk veel ongunstiger: het ontkoppelt de meeste belichte cellen vooraan van het achterste contact. Met de parameters van figuur 3.13 is een waarde voor  $R_p A$  van meer dan  $1 \Omega.cm^2$  nadelig, daar waar waarden tot  $R_n A$

$= 500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  getolereerd kunnen worden. Dit kan een verklaring vormen voor het slechtere prestatie van “droge” of alle vastestof zonnecellen, vergeleken met “natte” of Grätzel cellen [20]: de ionengeleiding in het elektrolyt is beter dan de gatengeleiding in de eta-absorber of de vastestof gatengeleider. Dit is, zoals we aangetoond hebben, cruciaal voor het celrendement.

De weerstand van het  $n\text{-TiO}_2$  netwerk is niet cruciaal. Het is zelfs gunstig voor  $V_{oc}$  indien de weerstand niet te groot wordt (figuur 3.13). We merken nog op dat in bovenstaande redenering het  $p$ - en  $n$ -subnetwerk onderling dienen omgewisseld te worden indien de cel belicht wordt vanaf de  $p$ -contactzijde.



Figuur 3.13: Het zonnecelrendement  $\eta$  in functie van de weerstand  $R_n A$  van het  $n$ -subnetwerk, bij verschillende waarden voor de weerstand  $R_p A$  van het  $p$ -subnetwerk. Berekend met  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Merk de grote gevoeligheid op van  $\eta$  voor  $R_p A$ .

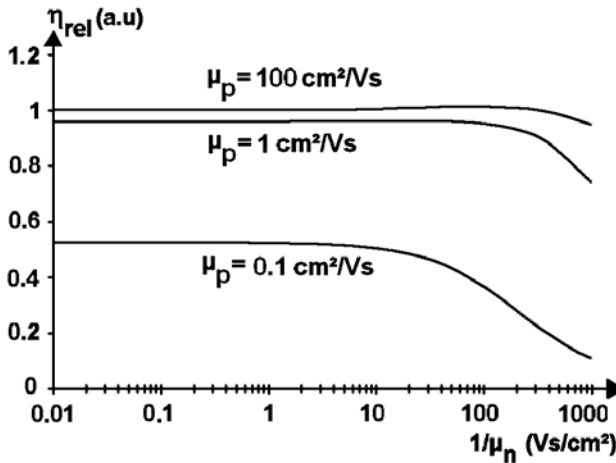
Verdere berekeningen werden uitgevoerd om de rendementsverbetering  $\Delta\eta$  in te schatten, veroorzaakt door het gunstige effect van de weerstand in het  $n$ -netwerk (figuur 3.13). Voor de gebruikte parameters moet de optische absorptie meer dan  $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  bedragen om enige positieve  $\Delta\eta$  vast te stellen. Het effect is bescheiden, bijvoorbeeld 0,7 % (absoluut) voor een hoge waarde  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , een matige waarde  $R_n A = 150$

$\Omega.\text{cm}^2$ , en een lage weerstand in het  $p$ -netwerk ( $R_p A = 0$ ) (figuur 3.13). Echter, enkel al het feit dat een redelijk lage geleiding in het  $\text{TiO}_2$ -netwerk het celrendement niet volledig vernietigt, is op zich al een opmerkelijk resultaat.

### 3.6.2 Resultaten met het effectieve medium model

De hierboven bekomen resultaten met het NM worden nu geverifieerd met het EMM. We stellen als volgt een parameterset op voor het effectieve medium. We kiezen als celdikte  $L = 10 \mu\text{m}$ . Voor het effectieve medium nemen we een bandgap van  $E_g = E_C^{\text{TiO}_2} - E_V^{\text{abs}} = 1,05 \text{ eV}$ , en een elektronenaffiniteit van  $\chi = 4,7 \text{ eV}$ . Deze waarden zijn opnieuw van toepassing voor een  $\text{TiO}_2/\text{CdTe}$  eta-cel. De majoritairenbarrière  $\phi_b$  aan beide contacten wordt gelijkgesteld aan  $0,2 \text{ eV}$ . De ingebouwde potentiaal  $V_{bi}$  is dan  $(E_g - \phi_{b1} - \phi_{b2})/q = 0,65 \text{ V}$ . Voor de relatieve diëlektrische constante van het effectieve medium nemen we  $\epsilon_s = 30$ , een gemiddelde tussen de waarden van CdTe en  $\text{TiO}_2$  (zie paragraaf 3.2.3). We veronderstellen dat monomoleculaire recombinatie, beschreven door vergelijking (3.12), de dominante recombinatievorm is. Vermits in SCAPS enkel SRH-recombinatie mogelijk is, introduceren we een zeer ondiep enkelvoudig neutraal defectniveau, op  $0,05 \text{ eV}$  boven de valentieband. Een neutraal defectniveau is niet fysisch, maar is een idealisatie in SCAPS die de recombinatie-eigenschappen van defecten in rekening brengt, maar niet hun bijdrage tot de lading. Vergelijking (3.14) herleidt zich dan tot vergelijking (3.12). De zonnecel wordt belicht via het elektronselectieve contact (de  $n$ -contactzijde). De absorptie  $\alpha$  variëren we als parameter. We veronderstellen dat beide bestanddelen van het effectieve medium bijna intrinsiek zijn (we nemen een willekeurig, maar voldoende lage waarde voor  $N_A = N_D = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ). Dit betekent dat alle ladingsdragers (gaten in het CdTe-deel, en elektronen in het  $\text{TiO}_2$ -deel) voortgebracht worden door de externe spanning  $V$  en/of door belichting, maar niet door

doperingseffecten. In de NM-simulaties waren de weerstanden  $R_n$  en  $R_p$  van het subnetwerk de parameters. In de EMM-simulaties behandelen we de mobiliteiten  $\mu_n$  en  $\mu_p$  van de ladingsdragers als parameter. We voeren simulaties uit voor elektronen- en gatenmobiliteiten in een breed gebied van  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  tot  $10^2$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Deze parameters worden gebruikt als input in de zonnecelsimulator SCAPS. We bespreken nu de resultaten.



Figuur 3.14: De relatieve efficiëntie  $\eta$  in functie van de inverse elektronenmobiliteit  $1/\mu_n$  berekend met het effectieve medium model. De gatenmobiliteit  $\mu_p$  wordt gevarieerd als parameter. Berekend met  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Merk de gelijkenis op met figuur 3.13, berekend met het netwerkmodel.

Figuur 3.14 toont de relatieve efficiëntie  $\eta$  in functie van de inverse mobiliteiten  $1/\mu_n$  en  $1/\mu_p$ . Zo wordt de gelijkenis met de resultaten van het NM (figuur 3.13) duidelijk. De efficiëntie vermindert bij dalende mobiliteiten, vooral een lage gatenmobiliteit (corresponderend met een grote weerstand  $R_p$  in het NM) is slecht voor de celprestatie. Het is opmerkelijk dat de resultaten berekend met het NM en het EMM zo goed met elkaar corresponderen. Immers, de simulaties met het NM werden uitgevoerd met constante waarden van  $R_n$  en  $R_p$  voor de gehele dikte van de cel, terwijl in het EMM de concentraties

$n(y)$  en  $p(y)$  van de ladingsdragers (en dus de corresponderende weerstanden  $R_n$  and  $R_p$ ) kunnen variëren over 7 grootteordes tussen het ene contact aan  $y = 0$  en het andere aan  $y = L$ .

Een meer gedetailleerde studie toont aan dat, als de absorptie hoog genoeg is, de efficiëntie zelfs voor lage elektronenmobiliteiten toeneemt dankzij een betere  $V_{oc}$ . Het celrendement lijdt niet onder een lagere elektronenmobilitet  $\mu_n$  tenzij deze lager is dan  $10^{-3}$  tot  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , afhankelijk van de absorptie  $\alpha$ . Dit resultaat komt overeen met het NM, waar een toename van de weerstand  $R_n$  van het  $n$ -netwerk ook tot een rendementstoename leidde dankzij een betere  $V_{oc}$ .

Simulaties met de gatenmobilitet  $\mu_p$  als parameter tonen aan dat de kortsluitstroomdichtheid  $J_{sc}$  snel daalt wanneer de gatenmobilitet lager is dan ongeveer 1 tot 0,1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Dit is de verklaring voor de verslechtering van de zonnecel wanneer de gatenmobilitet te laag is. Dit resultaat komt opnieuw overeen met het NM, waar een grote weerstand  $R_p$  van het  $p$ -netwerk een snelle daling van de efficiëntie veroorzaakt.

Vermits beide modellen symmetrisch opgebouwd zijn, kan de rol van het  $p$ - en  $n$ -subnetwerk omgewisseld worden wanneer de de zonnecel via de  $p$ -contactzijde belichten. Uitgevoerde simulaties bevestigen dit.

We kwantificeren nu de rendementstoename  $\Delta\eta$  veroorzaakt door het gunstige effect van de weerstand in het  $n$ -netwerk. Voor de gebruikte EMM-parameters dient de optische absorptie  $\alpha$  meer dan  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  bedragen om enige positieve  $\Delta\eta$  op te merken, en zelfs  $\alpha > 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  is nodig om een rendementstoename van 10 % relatief te verkrijgen.

Bij het NM werd deze rendementstoename reeds bereikt voor  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (paragraaf 3.3). De numerieke resultaten tussen de twee modellen verschillen dus. De verklaring hiervoor is dat het NM opgesteld werd met constante weerstanden (we veronderstelden constante  $n$ - en  $p$ -concentraties over de gehele

cel), terwijl we bij de berekeningen met het EMM  $n(y)$ - en  $p(y)$ -profielen veronderstelden (zie paragraaf 3.5). Het is echter opmerkelijk dat het NM en het EMM hetzelfde kwalitatieve resultaat voorspellen: een redelijk lage geleiding in het  $n$ -netwerk, samen met een hoge optische absorptie, kan het rendement doen toenemen. De simulaties maken ook duidelijk dat het rendement niet groot kan zijn als er niet voldoende fotonen geabsorbeerd worden om elektron-gatparen te creëren. Zowel in het NM als in het EMM daalt het rendement snel als de absorptie daalt tot waarden onder  $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6.3 Parameterstudie met het effectieve medium model

We passen nu het effectieve medium model (EMM) toe om enkele belangrijke parameters te onderzoeken in organische zonnecellen.

Eerst bouwen we een parameterset op die de door ons gemeten  $JV$ -karakteristieken van een MEH-PPV/PCBM organische bulk heterojunctie zonnecel beschrijven. Deze zonnecel en zijn karakteristieken (MEH-PPV/PCBM-cel nr. 3, met een actieve oppervlakte van  $25 \text{ mm}^2$ ) werden besproken in paragraaf 2.4. De belangrijkste parameters zijn te vinden in tabel 3.1, en leggen we nu kort uit.

De celdikte  $d$  en de diëlektrische constante  $\epsilon_s$  van het effectieve medium kunnen rechtstreeks gemeten worden. De absorptieconstante  $\alpha(\lambda)$  werd berekend vanuit de celdikte  $d$  en de absorptie  $A$ , waarbij  $A$  vereenvoudigd gelijkgesteld wordt aan  $A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$ , met  $T(\lambda)$  de door ons gemeten transmissie. Deze  $\alpha(\lambda)$  gegevens kunnen ook vervangen worden door  $\alpha(\lambda)$  data uit de literatuur, gebaseerd op meer complexe metingen [21]. De werkfuncties  $\Phi_{m1}$  en  $\Phi_{m2}$  van de elektrodematerialen (ITO/PEDOT:PSS en LiF/Al) komen uit de literatuur [22] [23]. De elektronenaffiniteit  $\chi$  van het effectieve medium (EM) wordt bepaald door het LUMO-niveau van het  $n$ -type van het EM, dus door het PCBM, die uit de literatuur gehaald wordt [24]. De

waarde van  $\chi + E_g$ , met  $E_g$  de bandgap van het EM, wordt bepaald door het HOMO-niveau van het  $p$ -type van het EM, dus door het MEH-PPV, die eveneens uit de literatuur wordt gehaald [25]. Vermits de parameters  $\Phi_{m1}$ ,  $\Phi_{m2}$ ,  $\chi$  and  $E_g$  lichtjes kunnen afhangen van de gebruikte productiemethode, staan we een lichte variatie toe in de fitting procedure. De mobiliteiten die gemeten werden in FET-structuren [26] worden als startwaarde genomen voor  $\mu_n$  en  $\mu_p$ , en dan verder aangepast in de fitting procedure.

parameter	symbool	waarde	eenheid
<b><math>p</math>-contact:</b> <b>ITO / PEDOT-PSS</b> werkfunctie	$\Phi_{m1}$	4,7	eV
<b><math>n</math>-contact: Al / LiF</b> werkfunctie	$\Phi_{m2}$	4,3	eV
<b>effectieve medium:</b> <b>MEH-PPV / PCBM</b> dikte	$d$	100	nm
bandgap	$E_g$	1,25	eV
elektronenaffiniteit	$\chi$	3,75	eV
elektronenmobiliteit	$\mu_n$	$2 \cdot 10^{-3}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
gatenmobiliteit	$\mu_p$	$2 \cdot 10^{-4}$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
diëlektrische constante (relatief)	$\epsilon_s$	3	
maximale absorptiecoëfficiënt	$\alpha_{\text{max}}$	$2,6 \cdot 10^4$	$\text{cm}^{-1}$
golflengte van de maximale absorptie	$\lambda_{\text{max}}$	495	nm

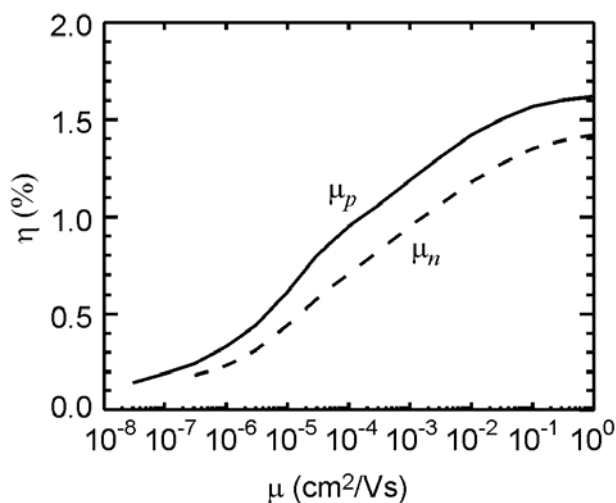
Tabel 3.1: De belangrijkste parameters van de standaard parameterset voor de MEH-PPV/PCBM-zonnecel.

Het EMM wordt met deze parameters geladen in het simulatieprogramma SCAPS, en de parameters worden aangepast om een zo goed mogelijke fit te krijgen met de



gemeten karakteristieken (zie paragraaf 2.4.2) van de MEH-PPV/PCBM-cel.

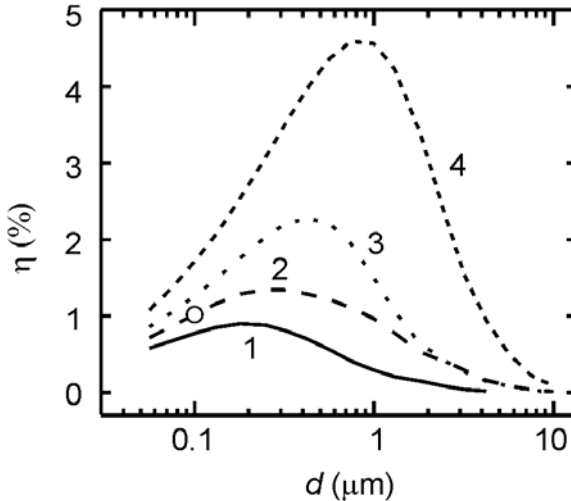
De donkere en belichte  $JV$ -karakteristieken en de quantum efficiëntie metingen corresponderen vrij goed met de simulaties. Dit geeft aanleiding tot onze standaardparameterset, waarvan de belangrijkste parameters te vinden zijn in tabel 3.1. Een betere parameterset zou bekomen kunnen worden door ook andere metingen te simuleren, in het bijzonder impedantiemetingen, alle metingen onder enerzijds een andere belichting (in functie van intensiteit en golflengte) en anderzijds bij variërende temperatuur. Dit is echter niet zo eenvoudig te realiseren.



Figuur 3.15: De berekende invloed van de mobiliteiten  $\mu_p$  en  $\mu_n$  van het  $p$ - en  $n$ -type materiaal op de efficiëntie  $\eta$ . Wanneer één mobiliteit gevarieerd werd, werd de waarde van de andere mobiliteit en van alle andere parameters constant gehouden, gelijk aan deze van de standaard parameterset in tabel 3.1.

Deze parameterset gebruiken we nu voor een numerieke parameterstudie. We identificeren kritische parameters, en kwantificeren hun invloed, gebaseerd op de parameterset voor de MEH-PPV/PCBM-zonnecel.

Ten eerste is het celrendement gevoelig voor de mobiliteiten  $\mu_n$  en  $\mu_p$  in de materialen: de efficiëntie  $\eta$  stijgt monotoon met toenemende mobiliteit (figuur 3.15). Telkens de mobiliteit met een grootte-orde toeneemt, stijgt het rendement met ongeveer een kwart relatief.



Figuur 3.16: De berekende invloed van de celdikte  $d$  op de efficiëntie  $\eta$ : curve 1:  $\mu_n = \mu_p = 2.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , curve 2: standaard parameter set (Tabel 3.1); curve 3:  $\mu_n = \mu_p = 2.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en curve 4:  $\mu_n = \mu_p = 2.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . De eigenlijke celmeting, corresponderend met de standaard parameterset, is aangeduid met een cirkel.

Ten tweede is de zwakke absorptie van de zonnestraling een oorzaak van het povere rendement. We onderzoeken de invloed van de celdikte  $d$  (figuur 3.16), en van de absorptiekenmerken  $\alpha(\lambda)$ . Een dikkere cel zou het rendement doen toenemen met bijna een kwart, vermits meer licht zou geabsorbeerd worden. Verder merken we op dat de optimale dikte opschuift naar grotere waarden naarmate de mobiliteit toeneemt. Echter, dikkere cellen maken is enerzijds een technologisch probleem, en anderzijds vanuit fabricatiestandpunt niet interessant. Vele onderzoeksgroepen trachten materialen met een kleinere bandgap en een breder

absorptievenster  $\alpha(\lambda)$  te ontwikkelen om het celrendement te verbeteren [23]. Organische materialen vertonen echter een smaller absorptievenster dan anorganische halfgeleiders. We bespreken dit uitgebreid in hoofdstuk 6.

### **3.7 Conclusies**

In de inleiding van dit hoofdstuk somden we drie redenen op waarom het modelleren van nanogestructureerde zonnecellen zo complex is: (i) de ingewikkelde geometrie, sterk afwijkend van de vlakke structuur van klassieke zonnecellen. (ii) De kleine schaal waarop fenomenen plaatsvinden, waardoor veel concepten uit de klassieke diodetheorie niet (zomaar) van toepassing zijn. (iii) De moleculaire excitatieprocessen, injectie, ladingsoverdracht en recombinatie in organische zonnecellen die niet passen binnen het klassieke kader van de vastestof halfgeleiderfysica.

In dit hoofdstuk vervingen we de klassieke diodeconcepten door het concept van de vlakkeband eenheidscel. Numerieke berekeningen op die kleine eenheidscel zijn mogelijk, waardoor probleem (ii) hierboven handelbaarder werd. Met deze microscopische eenheidscel ontwikkelden we twee macroscopische modellen om probleem (i) hierboven aan te pakken. Enerzijds introduceerden het netwerkmodel, dat intuïtief is, maar waarbij het niet eenvoudig is om fysische mechanismen op de correcte manier te implementeren, en om de netwerkcomponenten de juiste waarden toe te kennen [3]. Anderzijds introduceerden we het effectieve medium model, dat makkelijk toe te passen is met een numerieke zonnecelsimulator, maar waarbij het ook niet eenvoudig is correcte parameters te vinden die de bestudeerde zonnecel correct beschrijven. Het NM en het EMM werden met elkaar vergeleken, en simulatieresultaten met deze modellen werden besproken. Deze modellen en hun resultaten publiceerden we in [12] en [27]. Ook in het boek “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion” [28] geven we een grondige bespreking van deze modellen. Tenslotte werd in dit hoofdstuk het EMM toegepast

om enkele belangrijke parameters te onderzoeken in organische zonnecellen. Deze parameterstudie werd gepresenteerd tijdens de NUMOS-conferentie 2007 [29]. Het probleem (iii) hierboven, de tussenstap met excitonen die zich voordoet in organische zonnecellen, pakken we aan in het volgende hoofdstuk.

### **3.8 Referenties**

- [1] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, P. Nollet, Prog. Photovolt. Res. Appl. 12 (2004) 143-153
- [2] C. Grasso, "Characterisation and Simulation of Three-Dimensional Solid State-Solar Cells", Chapter 3, PhD-thesis, University Gent, Belgium, 2006
- [3] M. Burgelman, C. Grasso, J. Appl. Phys., 95 (2004) 2020-2024
- [4] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, Thin Solid Films, 361-362 (2000) 527-532
- [5] A. Niemegeers, S. Gillis, M. Burgelman, A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 672-675, Wien, Österreich, July 1998, JRC, European Commission, 1998
- [6] P. Basore, IEEE Trans. Electron Dev., 37 (1990) 337-343
- [7] C. Grasso, K. Ernst, R. Könenkamp, M. Burgelman, M.C. Lux-Steiner, Photo-electrical characterization and modeling of the eta-solar cell, Proc. of the 17th European Photovoltaic Conference, pp. 211-214, München, D, October 2001, WIP, München, 2002
- [8] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York, 1981
- [9] M. Green, Silicon Solar Cells – Advanced Principles & Practice, The University of South Wales, 1995
- [10] S. Fonash, Solar Cell Device Physics, Academic Press, New York, 1981
- [11] S. Rühle, J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, A. Zaban, Electrical and chemical potential distribution in dye-

- sensitized and similar solar cells in the dark and under illumination, Quantsol Conf., Bad Gastein, Austria, 2003
- [12] B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 735-741
- [13] C. Brabec, in “Organic Photovoltaics: Concepts and Realization” (C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. Sariciftci, eds.), pp. 183-185, Springer, Berlin, 2003
- [14] L.H.K. Van Beek, in “Progress in Dielectrics 7”, (J.B. Birks, ed.), p. 69, Heywood, London, 1967
- [15] J. Haerter, S. Chasteen, S. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 164101
- [16] C.T. Sah, *Proc. IEEE* 55-5 (1967) 654-671
- [17] C.T. Sah, *Proc. IEEE* 55-5 (1967) 672-684
- [18] C.T. Sah, *Solid-State Electron.*, 13 (1970) 1547-1575
- [19] G. Roberts and A. Sedra, “SPICE”, 2nd ed., Oxford University Press, 1997
- [20] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737-740
- [21] F.L. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, O. Inganäs, *Synth. Metals*, 137 (2003) 1401-1402
- [22] C. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Sariciftci, T. Fromherz, M. Rispens, L. Sanchez, J. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11 (2001) 374-380
- [23] C. Winder, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1077-1086
- [24] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, G. Gobsch, D.A.M. Egbe, E. Klemm, H.K. Roth, *Proc. of SPIE*, Vol. 5215, pp. 129-140, Bellingham, WA, 2004
- [25] S.A. McDonald, P.W. Cyr, L. Levina, E.H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 2089-2091
- [26] W. Geens, S.E. Shaheen, C.J. Brabec, J. Poortmans, N.S. Sariciftci, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 544, pp. 516-520, Kirchberg, Austria, 2000
- [27] B. Minnaert, M. Burgelman, “Modeling of nanostructured photovoltaics: the network model and the effective medium model”, 6th FirW PhD Symposium, Gent, Belgium (2005)
- [28] M. Burgelman, B. Minnaert, C. Grasso, “Device Modeling of Nanostructured Solar Cells”, in *Nanostructured Materials*

- for Solar Energy Conversion, T. Soga (editor), Elsevier, Amsterdam, Chapter 2, pp. 45-80, 2006
- [29] B. Minnaert, M. Burgelman, “Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells”, Proceedings of NUMOS, pp. 327-339, Gent, Belgium (2007)

## Hoofdstuk 4: Het toevoegen van excitonen voor het modelleren van zonnecellen

### 4.1 Excitonen in zonnecellen

De modellen voor nanogestructureerde zonnecellen in het vorige hoofdstuk gingen ervan uit dat het gecreëerde elektron-gat paar onmiddellijk gescheiden wordt. In een organische zonnecel vindt die ladingsscheiding echter niet onmiddellijk plaats. Er ontstaat eerst een gebonden elektron-gat paar, een exciton, dat kan recombineren waardoor het verloren gaat en niet bijdraagt tot de stroom.

Een exciton is een elektron-gat paar, gebonden door Coulombinteractie. Het bestaat dus uit twee deeltjes, een negatief elektron en een positief gat, maar beweegt als één deeltje door het materiaal, en is dus elektrisch neutraal. Het excitonentransport gebeurt dan ook enkel door diffusie. Een exciton kan dus ook niet bijdragen tot de stroom, tenzij het dissocieert in een vrij elektron en een vrij gat. De energie om een exciton te creëren in een halfgeleider is kleiner dan de bandgap. Het verschil is de excitonbindingsenergie  $E_b$ .

Men onderscheidt twee soorten excitonen, afhankelijk van de eigenschappen van het materiaal waar ze zich in bevinden. In anorganische halfgeleiders is de diëlektrische constante over het algemeen groot (bvb.  $\epsilon_s = 11,9$  in Si), waardoor de straal van de excitonen veel groter is dan de roosterafstand (bvb.  $r = 3$  nm in Si, dat een roosterconstante heeft van  $0,2$  nm). De Coulombinteractie tussen het gebonden elektron en gat wordt afgeschermd door het rooster en zijn ladingsdragers (“screening”), waardoor de bindingsenergie van de excitonen laag is (bvb.  $E_b = 20$  meV in Si), en de excitonen makkelijk te dissociëren zijn. Men noemt dit Mott-Wannier excitonen.

Wanneer de diëlektrische constante van het materiaal klein is (bvb.  $\epsilon_s \approx 2$  à  $3$  in organische materialen) zal de straal van de excitonen veel kleiner zijn (bvb.  $r \approx 0,5$  nm in organische materialen) en het exciton zal zich in organische materialen dan op dezelfde molecule bevinden. De Coulombinteractie tussen het gebonden elektron en gat is sterk (bvb.  $E_b \approx 300$  meV in organische materialen), en het exciton is niet makkelijk te dissociëren. Men noemt dit Frenkel excitonen.

Het dissociëren van een exciton in een vrij elektron en een vrij gat kan bevorderd worden door een hoge densiteit van mobiele ladingen (“screening”), door een hoge temperatuur, door een groot elektrisch veld, of aan een materiaalinterface. In een organische zonnecel vindt excitondissociatie meestal plaats aan een interface tussen twee organische fases, waar het energetisch gunstig is voor excitondissociatie. Dit proces noemt men vaak ladingstransfer of ladingsinjectie [1].

Excitonen zijn niet belangrijk voor de beschrijving van de werking van klassieke halfgeleidercomponenten. Ze zijn wel nodig om sommige fysische metingen te verklaren, en ze kunnen bij lage temperaturen talrijk zijn in een halfgeleider, maar voor het beschrijven van de eigenlijke werking van halfgeleidercomponenten zijn ze overbodig. Ze zitten dan ook niet vervat in het standaard modelleren van zonnecellen. In organische halfgeleiders en zonnecellen is hun rol echter essentieel, vermits het eerste effect van lichtabsorptie de creatie van excitonen is. Vrije elektron-gat paren ontstaan door de dissociatie van de excitonen. Hoewel er reeds veel literatuur gepubliceerd werd die de eigenschappen van excitonen relateert met de materiaaleigenschappen in organische zonnecellen, ontbreekt een kwantitatieve beschrijving die de excitonen verbindt met de uiteindelijke zonneceloutput.

De eerste stappen in het toevoegen van excitonen in de beschrijving van anorganische zonnecellen werden uitgevoerd door Green [2] [3] [4] en Zhang [5] voor Si-zonnecellen. Later werden andere anorganische cellen bestudeerd met hetzelfde



model, bvb. CdTe in [6]. Dit model was beperkt tot een analytische berekening in het quasi-neutrale  $p$ -gebied (QNR-“quasi neutral region”) van een éézijdige  $n^+p$  junctie. Verder werd enkel excitondissociatie en -recombinatie in de  $p$ -bulk beschouwd, en uniform verondersteld. We breiden in dit hoofdstuk dit model uit zodat het meer realistische zonnecelstructuren kan omvatten: we zullen ook het ruimteladingsgebied (SCL - “space charge layer”) en niet-uniforme bulkdissociatie van excitonen toevoegen in het model, alsook exciton oppervlakedissociatie, en recombinatie aan de contacten en de junctie. Vermits we een gatenconcentratie in de zonnecel, en een elektrisch veld in het ruimteladingsgebied vooropstellen, is ons model nog steeds niet algemeen, maar het omvat de meeste realistische halfgeleidersituaties. Tot slot bespreken we kort de toepasbaarheid van dit model op organische zonnecellen.

## ***4.2 Het toevoegen van excitonen in het modelleren van zonnecellen***

We zullen ons beperken tot een éédimensionale analyse. Voor elektronen, gaten en excitonen gebruiken we respectievelijk de onderschriften  $e$ ,  $h$  en  $x$ .

### **4.2.1 Excitonentransport en -dynamica**

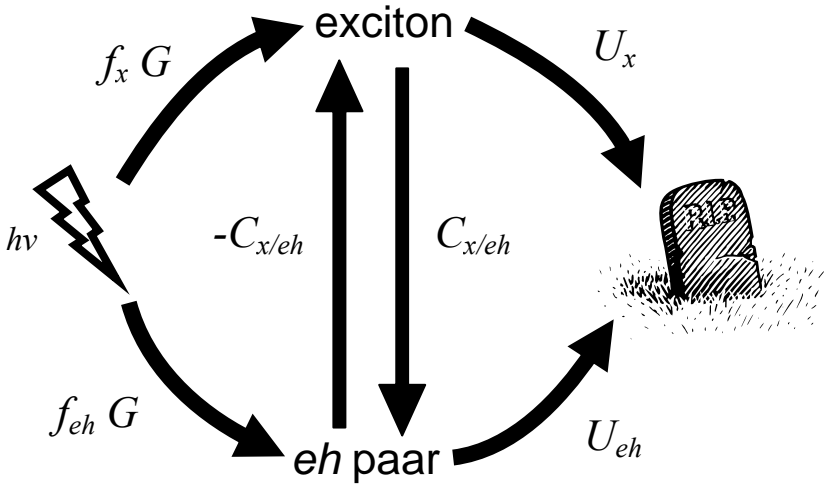
Licht met golflengte  $\lambda$  wordt geabsorbeerd door een zonnecelmateriaal met een absorptieconstante  $\alpha(\lambda)$ , wat aanleiding geeft tot een optische absorptie  $G(\lambda, y)$  ter hoogte van een diepte  $y$ . In een eenvoudig geval geldt:

$$G(\lambda, y) = \Phi_0 \alpha(\lambda) \exp[-y \alpha(\lambda)] \quad (4.1)$$

met  $\Phi_0$  de invallende fotonflux (bvb. in fotonen/cm<sup>2</sup>.s) en  $y$  de afstand tot het vlak waar het licht invalt. In realistische structuren, waar meerdere lagen, interferentie en verstrooiing

een rol spelen, dient  $G(\lambda, y)$  verkregen te worden via geavanceerd optisch modelleren, zie bvb [7].

De totale optische absorptie  $G$  in een zonnecel wordt veroorzaakt door enerzijds de generatie van vrije elektron-gat paren (een fractie  $f_{eh}$ ), en anderzijds door de generatie van excitonen (een fractie  $f_x$ ). We verwaarlozen andere absorptiemechanismen, dus  $f_{eh} + f_x = 1$ .



Figuur 4.1: Door fotonabsorptie ontstaat een exciton of een elektron-gat paar, die enerzijds kunnen recombineren, of anderzijds kunnen converteren in elkaar.

De generatietermen voor de  $eh$ -paren en excitonen zijn dus (zie ook figuur 4.1):

$$\begin{aligned} g_{eh}(\lambda, y) &= f_{eh}(\lambda) G(\lambda, y) \\ g_x(\lambda, y) &= f_x(\lambda) G(\lambda, y) \\ \text{met } f_{eh}(\lambda) + f_x(\lambda) &= 1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

In anorganische halfgeleiders is  $f_x \cong 0$ , behalve bij lage temperaturen in een beperkt golflengtegebied rond de bandgap

$\lambda \lesssim \lambda_g = hc/E_g$ . In organische materialen ontstaan door fotonabsorptie voornamelijk excitonen, en dus is  $f_x \cong 1$  voor alle absorberende golflengtes [1].

We veronderstellen een simpele monomoleculaire vorm voor directe recombinatie  $U_x$  (of annihilatie) van excitonen:

$$U_x = \frac{1}{\tau_x} (n_x - n_{x0}) \quad (4.3)$$

met  $\tau_x$  de exciton levensduur. Excitonen kunnen ook dissociëren (zie ook figuur 4.1) en aanleiding geven tot een vrij elektron-gat paar, met een netto conversiesnelheid  $C_{x/eh}$  (dit komt overeen met  $-U_{eh/x}$  in de notatie van [1] en [4]):

$$C_{x/eh} = b(n^* n_x - n_e n_h) \quad (4.4)$$

met  $b$  (in  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) een maat voor de excitonbinding (hoe groter  $b$ , hoe instabieler het exciton), en  $n^*$  een gepaste constante, met de dimensie van concentratie (dus  $\text{cm}^{-3}$ ). In evenwicht is deze netto conversiesnelheid  $C_{x/eh}$  gelijk aan nul. Dit definieert de evenwicht excitonconcentratie  $n_{x0}$ , die ook in vergelijking (4.3) voorkomt :

$$n_{x0} = \frac{n_i^2}{n^*} \quad (4.5)$$

Vermits excitonen elektrisch neutraal zijn, gebeurt het excitONENTransport enkel door diffusie, en niet door drift:

$$J_x = -D_x \frac{dn_x}{dx} \quad (4.6)$$

### 4.2.2 Het basismodel

In het basismodel van Green [2] en Zhang [5] worden enkel minoritairen beschouwd in het quasi neutrale  $p$ -gebied (p-QNR) van een éézijdige  $n^+p$ -junctie in een Si-zonnecel. Zowel de sterk gedopeerde  $n^+$ -laag als de ruimteladingslaag SCL in het  $p$ -gebied worden genegeerd. Het probleem wordt zo gereduceerd tot het vinden van de elektronenconcentratie  $n_e(x)$  en de excitonenconcentratie  $n_x(x)$  in het gebied  $0 \leq x \leq x_0$  van de structuur in figuur 4.2. Vermits het ruimteladingsgebied veldvrij is, vloeit ook de elektronenstroom enkel door diffusie, en het probleem kan geformuleerd worden als een stelsel van twee gekoppelde differentiaalvergelijkingen in de twee onbekende functies  $n_e(x)$  en  $n_x(x)$ :

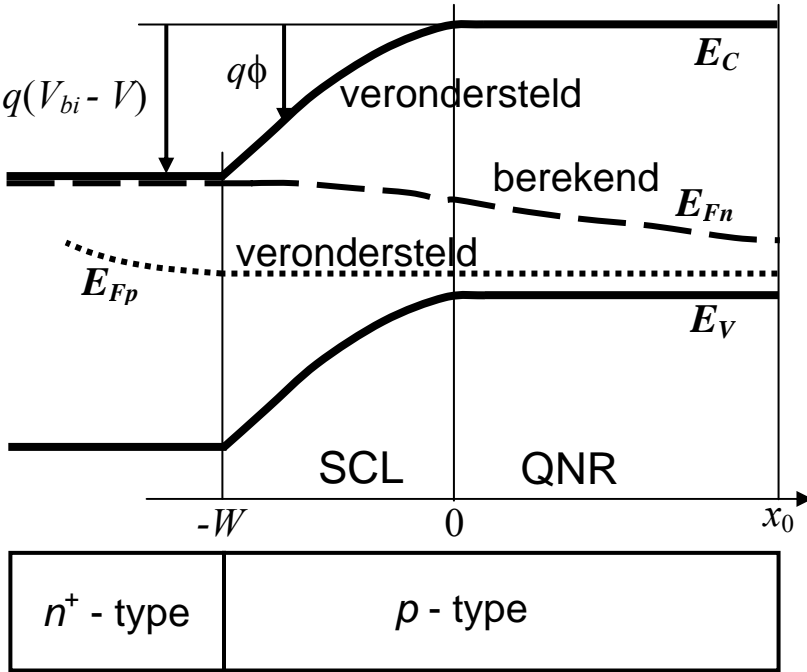
$$D_e \frac{d^2 n_e}{dx^2} = U_{eh} - C_{x/eh} - f_e G \quad (4.7)$$

$$D_x \frac{d^2 n_x}{dx^2} = U_x + C_{x/eh} - f_x G \quad (4.8)$$

We merken hierbij op dat de conversieterm van excitonen naar  $eh$ -paren een generatieterm is voor de elektronen, en een recombinatieterm is voor de excitonen. In [2] en [5] wordt een eenvoudige lage injectiebenadering gebruikt voor de elektronenrecombinatie  $U_{eh}$ :

$$U_{eh} = \frac{1}{\tau_e} (n_e - n_{e0}) \quad \text{met} \quad n_{e0} = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (4.9)$$

met  $N_A$  de uniforme acceptordopering in het quasi-neutrale  $p$ -gebied. Verder wordt de gatenconcentratie, nodig in vergelijking (4.4), constant verondersteld in het quasi-neutrale  $p$ -gebied, m.n.  $n_h = N_A$ . De bindingsparameter  $b$  wordt ook constant verondersteld in het veldvrije quasi-neutrale gebied. Met deze veronderstellingen worden vergelijkingen (4.7) en (4.8) lineair waardoor ze analytisch opgelost kunnen worden met standaardtechnieken [2].



Figuur 4.2: Schematische structuur van de éénzijdige  $n^+p$ -junctie. De ruimteladingslaag (SCL) reikt van  $x = -W$  tot  $x = 0$ . Het quasi-neutraal gebied (QNR) reikt van  $x = 0$  tot  $x = x_0$ .

Vermits in [2] en [5] een oneindig lang  $p$ -gebied wordt verondersteld, gaan  $n_e(x)$  en  $n_x(x)$  naar nul wanneer  $x \rightarrow \infty$ . Er zijn dus geen speciale randvoorwaarden nodig aan het  $p$ -contact. Aan de rand van het ruimteladingsgebied ( $x = 0$ ) worden de klassieke Shockley randvoorwaarden gebruikt:

$$n_e(0) = n_{e0} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (4.10)$$

met  $V$  de aangelegde spanning. Voor excitonen gebruikt Green [2] vergelijking (4.3), corresponderend met geen excitonrecombinatie aan de rand van het ruimteladingsgebied. Zhang [5] gebruikt

$$n_x(0) = \frac{n_e(0)N_A}{n^*} = n_{x0} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (4.11)$$

corresponderend met geen conversie van excitonen naar elektron-gat paren aan  $x = 0$  (vergelijking 4.4). Beiden berekenen de elektrische stroom  $J(V)$  in de diode door het optellen van de elektronen- en excitonenstroom aan de rand van het ruimteladingsgebied:

$$J(V) = q[J_e(x=0;V) + J_x(x=0;V)] \quad (4.12)$$

De toepasbaarheid van deze randvoorwaarden bespreken we in de volgende paragraaf.

### 4.2.3 Uitbreiding van het basismodel

Vergelijking (4.12) veronderstelt impliciet dat de stroom in de diode gedomineerd wordt door elektronen in het  $p$ -QNR (wat gerechtvaardigd is voor een éézijdige  $n^+p$ -junctie), en dat alle excitonen in het ruimteladingsgebied converteren naar vrije  $eh$ -paren, waarvan de elektronen bijdragen tot de stroom. Om deze laatste veronderstelling te controleren dient het Green-Zhang model uitgebreid te worden met het ruimteladingsgebied. Daartoe dient men de drift van elektronen in het ruimteladingsgebied toe te voegen in vergelijking (4.7):

$$D_e \frac{d^2 n_e}{dx^2} + \mu_e \frac{d}{dx}(n_e E(x)) = U_{eh} - C_{x/eh} - f_e G \quad (4.13)$$

Ook de recombinatie  $U_{eh}$  heeft niet meer de eenvoudige vorm van vergelijking (4.9), maar moet vervangen worden door een Shockley-Read-Hall uitdrukking, bvb.:

$$U_{eh} = \frac{1}{\tau} \frac{n_e n_h - n_i^2}{n_e + n_h + 2n_i} \quad (4.14)$$

waarbij we voor de eenvoud een gelijke levensduur ( $\tau_e = \tau_h = \tau$ ) voor elektronen en gaten, en één defectniveau in het midden van de bandgap veronderstellen. Wegens deze vergelijking (4.14) wordt het stelsel differentiaalvergelijkingen (4.13) en (4.8) niet-lineair. Ook het elektrische veld  $E(x)$  is gerelateerd met de elektrische lading door de Poisson vergelijking. Deze twee complicaties sluiten een analytische behandeling (zoals bij Green en Zhang) uit, en het probleem dient numeriek opgelost te worden. Omodeloze numerieke moeilijkheden te vermijden, beperken we ons enkel tot elektronen en excitonen (we veronderstellen  $E_{Fp}$  constant in het gebied  $-W \leq x \leq x_0$ ) en we gaan uit van een voorop verondersteld elektrisch veld  $E(x)$ :

$$\begin{aligned} E(x) &= E_m \frac{|x|}{W}, \quad \text{SCL, } -W \leq x \leq 0 \\ E(x) &= 0, \quad \text{QNR, } 0 \leq x \leq x_0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

waarbij het maximale veld  $E_m$  en de depletiebreedte  $W$  volgen uit de standaard abrupte depletiebenadering, zie bvb. [8]. Indien we deze vereenvoudigingen niet zouden toepassen dient men een stelsel van vier differentiaalvergelijkingen op te lossen voor de concentraties  $n_e(x)$ ,  $n_h(x)$ ,  $n_x(x)$  en voor de elektrostatistische potentiaal  $\phi(x)$ .

Hoewel ons model dus nog steeds vereenvoudigingen bevat, laat het wel toe effecten te bestuderen die genegeerd werden in het basismodel. We modelleren de veldgeïnduceerde excitondissociatie door het introduceren van een niet-uniforme bindingsparameter  $b$  in het ruimteladingsgebied:

$$b(x) = b[E(x)] \quad (4.16)$$

Veldgeïnduceerde excitondissociatie werd reeds uitgebreid beschreven in de literatuur, zie bvb. [9].

Vervolgens besteden we meer aandacht aan de randvoorwaarden. De elektronenconcentratie aan de junctie stellen we gelijk aan de donordichtheid in het  $n^+$ -gebied:

$$n_e(-W) = N_D \quad (4.17)$$

Aan de andere grenzen relateren we de deeltjesstroom met de oppervlakterecombinatie en -conversie. Dus bijvoorbeeld aan de rand  $x = x_0$ :

$$J_e(x_0) = S_e [n_e(x_0) - n_{e0}] - b_s [n_x(x_0) - n_{x0}] \quad (4.18)$$

$$J_x(x_0) = S_x [n_x(x_0) - n_{x0}] + b_s [n_x(x_0) - n_{x0}] \quad (4.19)$$

met  $S_e$  en  $S_x$  de normale definities voor oppervlakterecombinatie. Zo correspondeert bijvoorbeeld  $S_e \rightarrow \infty$  met een ohms contact, en  $S_e = 0$  met een perfect gepassiveerd oppervlak. Aan een metaaloppervlak is er vaak een zeer sterke excitonrecombinatie (ook *excitonquenching* genoemd) wat overeenkomt met  $S_x$  oneindig. Als er dan ook geen conversieterm in  $b_s$  is, dan volgt uit vergelijking (4.19) dat  $n_x(x_0) = n_{x0}$ . De term in  $b_s$  beschrijft een eenvoudige vorm van oppervlakteconversie van excitonen naar vrije *eh*-paren: deze term is een generatieterm voor elektronen, en een recombinatieterm voor excitonen. Aan de  $n^+p$ -junctie ( $x = -W$ ) beschouwen we een gelijkaardige randvoorwaarde voor excitonen zoals vergelijking (4.19).

#### 4.2.4 Numerieke oplossing

Het stelsel gekoppelde differentiaalvergelijkingen (4.13) en (4.8), en de randvoorwaarden (4.18) en (4.19), worden gediscretiseerd met het “exponentiële fitting schema” [10], en opgelost met de Newton-Raphson methode. Vermits de elektronenvergelijking (4.13) afhangt van de excitonenconcentratie  $n_x$ , en de excitonenvergelijking (4.8) afhangt van de elektronenconcentratie  $n_e$  via de conversieterm  $C_{x/eh}$ , passen we een Gummel iteratieschema [10] toe tussen deze twee vergelijkingen. Indien de oppervlakte conversiesnelheid groot is,  $b_s \rightarrow v_{th}$ , reduceren de randvoorwaarden (4.18) en (4.19) zich tot één enkele



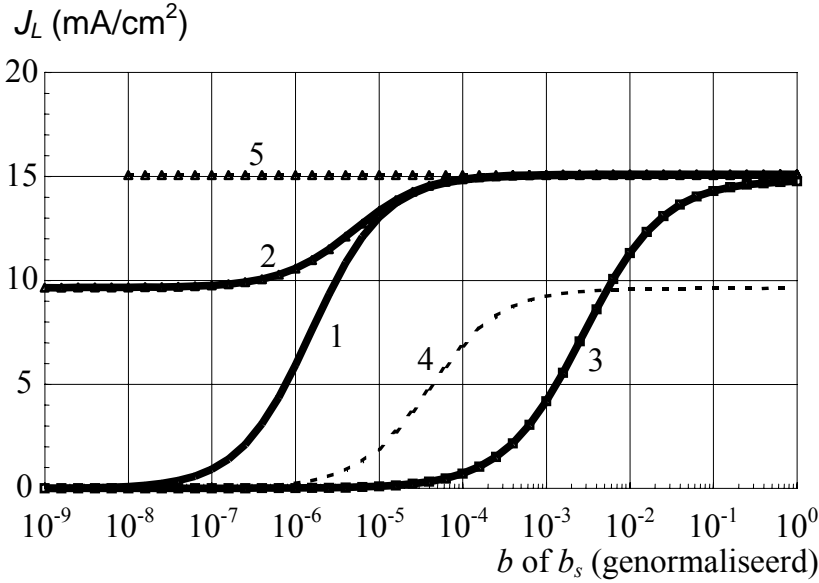
vergelijking  $n_x(x_0) = n_{xI}$  wanneer  $b_s \rightarrow \infty$  (inderdaad, de thermische snelheid  $v_{th}$  moet beschouwd worden als een “oneindig grote” waarde van de oppervlaktesnelheden  $S_e$ ,  $S_x$  en  $b_s$ ). Echter, een tweede, onafhankelijke randvoorwaarde kan opgesteld worden door het elimineren van  $b_s$  uit vergelijkingen (4.18) en (4.19):

$$S_e [n_e(x_0) - n_{e0}] + S_x [n_x(x_0) - n_{x0}] + D_e \frac{dn_e}{dx}(x_0) + D_x \frac{dn_x}{dx}(x_0) = 0 \quad (4.20)$$

De veronderstelling van een niet-uniforme  $b(x)$  stelt geen complicaties bij het numerieke oplossen van de vergelijkingen. Bij het implementeren van de numerieke berekeningen, dient men het discretisatiEROOSTER zorgvuldig te definiëren wegens het grote verschil in afmetingen tussen de ruimteladingsbreedte  $W$ , de breedte  $x_0$  van het QNR en de absorptiediepte  $1/\alpha$ .

### 4.3 Resultaten en discussie

Ons uiteindelijke doel is het maken van een numeriek model, gebaseerd op de standaard halfgeleiderfysica, dat toepasbaar is op organische zonnecellen. Daartoe controleren we op de structuur van figuur 4.2 of een volledige kortsluitstroomdichtheid (die correspondeert met de belichtingsintensiteit, in figuur 4.3:  $\alpha d \rightarrow 0$ , en  $G_0$  zó aangepast dat  $J_{L,ideaal} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) kan bereikt worden wanneer het licht enkel excitonen genereert, m.a.w.  $f_x = 1$  en  $f_e = 0$ . Dit is enkel mogelijk wanneer er een noemenswaardige conversie van excitonen naar  $eh$ -paren plaatsvindt ergens in de zonnecel.

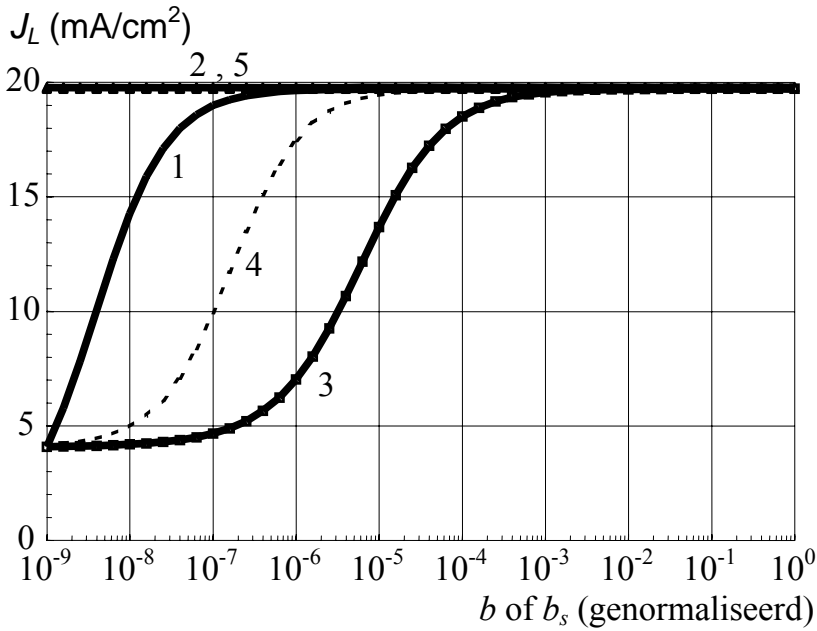


Figuur 4.3: De kortsluitstroomdichtheid bij uniforme belichting ( $\alpha d \rightarrow 0$ ), indien er enkel excitonen worden gegenereerd ( $f_x = 1$ ) en voor variërende exciton dissociatie parameters: oppervlakedissociatie aan het contact  $b_s$ : laag =  $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ , hoog =  $10^7 \text{ cm s}^{-1}$ ; bulk dissociatie  $b$ : laag =  $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , hoog =  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ; veldgeïnduceerde dissociatie  $b(E)$  in SCL:  $b = b_{\text{laag}}$  voor  $y > 0$  en exponentieel toenemend naar de junctie toe ( $y = -W$ ). Curve (1):  $b$  varieert, en  $b_s = \text{laag}$ . Curve (2):  $b$  varieert en  $b_s = \text{hoog}$ . Curve (3):  $b(E)$  varieert en  $b_s = \text{laag}$ . Curve (4):  $b_s$  varieert en  $b = \text{laag}$ . Curve (5):  $b_s$  varieert en  $b = \text{hoog}$ . De horizontale as werd genormaliseerd op de hoge waarde van de variërende parameter. Andere parameters zijn:  $L_e = L_x = x_0 = 50 \text{ } \mu\text{m}$  en  $S_e = S_x = 0$ .

In figuur 4.3 zetten we  $J_L$  uit voor enkele exciton dissociatieparameters. Voor oppervlakedissociatie aan het contact ( $x = x_0$ ) variëren we  $b_s$  tussen  $b_{\text{laag}} = 10^{-2} \text{ cm/s}$  en  $b_{\text{hoog}} = 10^7 \text{ cm/s}$ . Voor homogene bulkdissociatie variëren we  $b$  tussen  $b_{\text{laag}} = 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$  en  $b_{\text{hoog}} = 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Voor veldgeïnduceerde

bulkdisassociatie stellen we  $b = b_{laag}$  in het QNR, en veronderstellen we een exponentiële afhankelijkheid  $b(E) = A \exp(E/E_0)$  in het ruimteladingsgebied. De constanten  $A$  en  $E_0$  worden zó gekozen dat  $b(0) = b_{laag}$ , en  $b(-W) = b_{max}$ , waarbij  $b_{max}$  gevarieerd werd van  $b_{laag}$  naar  $b_{hoog}$ . Figuur 4.3 toont duidelijk aan dat, zelfs als er geen elektron-gat paren rechtstreeks gecreëerd worden, een aanvaardbare  $J_L$  bereikt wordt zodra één van de exciton dissociatieparameters groot genoeg is. Het is daarbij niet zo belangrijk waar precies de excitondissociatie plaatsvindt: dit kan in de neutrale bulk, in het ruimteladingsgebied, of aan de interface (de junctie of de contacten) zijn. Al deze situaties leiden tot een aanvaardbare stroom, zodra de gepaste dissociatieparameter ( $b$  of  $b_s$ ) voldoende groot is. De drempelwaarden zijn ongeveer:  $b_s = 10^4$  cm/s voor oppervlaktedissociatie,  $b = 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s voor uniforme bulkdisassociatie, en  $b_{max} = 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s voor onze veronderstelde vorm van veldgeïnduceerde dissociatie in het ruimteladingsgebied. Deze drempelwaarden zijn van toepassing als de andere dissociatiewaarden hun lage waarden hebben en dus inactief zijn.

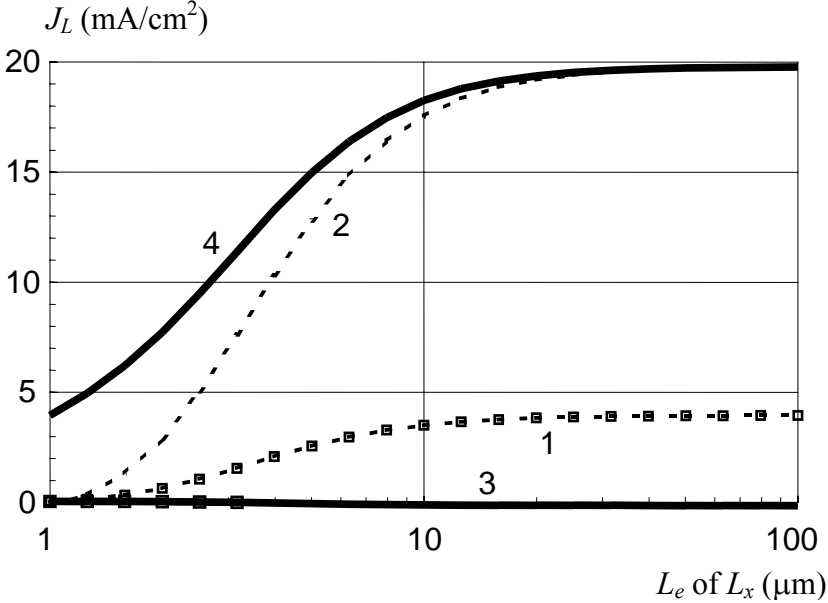
Voor geen enkele curve wordt de ideale kortsluitstroomdichtheid bereikt. Dit ligt aan de te lage waarde van de diffusielengtes, vergeleken met de celdikte. Merk op dat de diffusielengte gegeven wordt door  $L_x = \sqrt{D_x \tau_x}$  (en analoog voor elektronen), met  $D_x$  de diffusieconstante (zie vergelijking 4.6) en  $\tau_x$  de levensduur (zie vergelijking 4.3). In figuur 4.4 berekenen we dezelfde curven voor het hypothetische geval van heel lange diffusielengtes:  $L_e = L_x = 1000$  µm (i.p.v. 50 µm). Deze berekening illustreert duidelijk dat  $J_{L,ideaal}$  bereikt wordt zodra één van de dissociatiemechanismen sterk genoeg is. De drempelwaarden hangen duidelijk af van de diffusielengtes. Dit besluit geldt voor verschillende keuzes van de parameters  $S_e$  en  $S_x$ , gaande van nul tot oneindig.



Figuur 4.4: De kortsluitstroomdichtheid bij uniforme belichting, equivalent met  $J_{L, \text{ideaal}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ . De diffusielengtes zijn:  $L_e = L_x = 1000 \text{ } \mu\text{m}$ . De andere parameters, en de nummers van de curven corresponderen met deze in figuur 4.3.

De invloed van  $L_e$  en  $L_x$  wordt geïllustreerd in figuur 4.5, waar beide gevarieerd worden voor de situatie waar enkel de exciton oppervlakedissociatie groot is ( $b_s = 10^7 \text{ cm/s}$ ), en de bulk dissociatie laag (uniforme  $b = 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$  in QNR en SCL). Figuur 4.5 maakt duidelijk dat zowel  $L_e$  als  $L_x$  voldoende groot moeten zijn (i.e. een aantal keer de diode QNR-dikte  $x_0$ ) om de ideale kortsluitstroomdichtheid  $J_{L, \text{ideaal}}$  te bereiken. Dit is plausibel, vermits de excitonen die gecreëerd worden in het ruimteladingsgebied en het QNR eerst moeten diffunderen naar het achtercontact aan  $x_0$ , waar ze dissociëren en dan, als elektronen, terug diffunderen naar het ruimteladingsgebied om te worden gecollecteerd, en bij te dragen tot de stroom. Voor de parameters gebruikt in figuur 4.5 is de elektronendiffusie iets kritischer dan de excitonendiffusie. Deze argumentatie geldt voor de situatie van figuur 4.5, waar de excitonendiffusie

gebeurt aan  $x = x_0$ . Kleine aanpassingen in de argumentatie zijn nodig wanneer de dissociatie gebeurt in de bulk of bij de junctie ( $x = 0$ ).



Figuur 4.5: De invloed van de diffusielengtes  $L_e$  en  $L_x$  op de kortsluitstroomdichtheid  $J_L$ . De exciton oppervlaktedissociatie aan  $x = x_0$  is hoog ( $b_s = 10^7$  cm/s), en de bulk dissociatie is laag (uniforme  $b = 10^{-16}$  cm<sup>3</sup>/s in SCL en QNR). De andere parameters zijn dezelfde als in figuur 4.3 en 4.4. Curve (1):  $L_e$  varieert en  $L_x = 10$  μm. Curve (2):  $L_e$  varieert en  $L_x = 1000$  μm. Curve (3):  $L_x$  varieert en  $L_e = 10$  μm. Curve (4):  $L_x$  varieert en  $L_e = 1000$  μm.

#### 4.4 Mogelijke toepasbaarheid op organische zonnecellen

Een belangrijk verschil tussen anorganische en organische halfgeleiders is de excitonbindingsenergie  $E_b$ : ze is klein ( $E_b \cong 25$  meV  $\cong kT$  bij kamertemperatuur) voor bvb. Si, maar veel groter voor organische materialen (bvb.  $E_b \cong 300$  meV  $\cong 12$  kT).

Daarom zijn excitonen in organische materialen stabiel: ze worden gecreëerd door belichting, en ze dissociëren enkel naar vrije ladingsdragers onder invloed van een voldoende groot veld, of aan een contact met een geschikte naburige molecuul, waar één van de ladingsdragers kan naar “springen”. Deze fenomenen worden beschreven in ons model door een veldgeïnduceerde bulkdissociatieconstante  $b(E)$  en door een oppervlakedissociatiesnelheid  $b_s$ .

De grotere waarde voor  $E_b$  heeft een grote invloed op andere excitongerelateerde parameters [2] [5]: de parameter  $n^*$  in vergelijking (4.4) is thermisch geactiveerd met  $E_b$ , en zou dus afnemen met een factor van ongeveer  $6 \cdot 10^4$ . De excitonen evenwichtsconcentratie  $n_{x0}$  zou toenemen met dezelfde factor. De verhoging van de bulkdissociatie in een elektrisch veld werd reeds uitgebreid beschreven in de literatuur (bvb. de bulkdissociatie neemt toe met één of twee grootteorden wanneer het elektrische veld  $E$  toeneemt van  $10^5$  V/cm tot  $10^6$  V/cm [9]), net zoals de toegenomen ladingstransfer van een dissociërend exciton naar een raakpunt tussen twee naburige moleculen [9]. Het is echter niet mogelijk om via de literatuur gepaste waarden voor de parameters  $b(E)$  en  $b_s$  in organische moleculen te vinden. Daarom varieerden we deze parameters om hun invloed kwalitatief te bestuderen.

De kleine nanometerschaal waarop de fenomenen plaatsvinden, en de complexe geometrie of morfologie van een bulk heterojunctie organische zonnecel vormen een groot obstakel om zo'n cel te simuleren in een standaard halfgeleiderprogramma. Een manier om met deze moeilijkheden om te gaan, is de cel voor te stellen als een oneindig netwerk van kleine eenheidscellen (hoofdstuk 3). We verwachten dat de grote conclusie van dit hoofdstuk op “vlakke” halfgeleiders geldig blijft voor organische bulk heterojuncties: de zonnecel werkt als er voldoende excitondissociatie plaatsvindt (waar ook in de cel), én wanneer zowel de elektron als de exciton diffusielengte groter zijn dan de dikte van de eenheidscel. Er zijn aanwijzingen dat  $L_x$  heel klein kan zijn in organische materialen (slechts enkele nm), en dat dus de grootte van de

eenheidscel, bepaald door de morfologie van het donor-acceptor mengsel, heel belangrijk zal zijn. Een andere manier om bulk heterojunctie zonnecellen te modelleren is door het mengsel voor te stellen als één effectief medium (hoofdstuk 3) waarbij de oppervlakedissociatie  $b_s$  zich in het effectieve medium dan vertaalt in een effectieve bulk dissociatiesnelheid  $b$ .

## 4.5 Concluses

In dit hoofdstuk hebben we het standaard halfgeleidermodelleren van zonnecellen uitgebreid met excitonen. Het werk van Green en Zhang werd uitgebreid met veldgeïnduceerde excitondissociatie in het ruimteladingsgebied, en oppervlakedissociatie of ladingstransfer aan de interfaces. Onze numerieke berekeningen voor Si-cellen tonen aan dat de cellen goed kunnen presteren, zelfs als het licht enkel excitonen en geen vrije  $eh$ -paren genereert. De voorwaarden daarvoor zijn dat er voldoende excitondissociatie plaatsvindt (waar ook in de cel), en dat zowel de elektron als de exciton diffusielengte groter zijn dan de dikte van de eenheidscel. Dit model is toepasbaar op organische bulk heterojunctie zonnecellen als gepaste waarden voor de betrokken parameters kunnen gevonden worden. Deze resultaten werden gepubliceerd in [11]. Tijdens de finale redactie van dit proefschrift verschenen twee publicaties [12] [13] die dezelfde weg volgen en onze conclusies bevestigen.

## 4.6 Referenties

- [1] F.L. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, O. Inganäs, *Synth. Metals*, 137 (2003) 1401
- [2] R. Corkish, D. Chan, and M. Green, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 195
- [3] M. Green, *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anaheim, CA, 1997), pp. 51-54, IEEE, New-York, 1997

- [4] M. Green, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Wien, Österreich, july 1998), pp. 74-77, JRC, European Commission, 1998
- [5] Y. Zhang, A. Mascarenhas, and S. Deb, J. Appl. Phys., 84 (1998) 3966
- [6] S. Karazhanov, J. Appl. Phys., 87-12 (2000) 8786
- [7] N.K. Persson, O. Inganäs, in “Organic Photovoltaics” (S.S. Sun, N.S. Sariciftci, eds.), pp.107-138, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2005
- [8] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2nd. ed., Wiley & Sons, 1981
- [9] V. Arkhipov, and H. Bässler, Phys. Stat. Sol. A, 201-6 (2004) 1152
- [10] S. Selberherr, Analysis, and Simulation of Semiconductor Devices, Springer Verlag, 1984
- [11] M. Burgelman, B. Minnaert, Thin Solid Films, 511-512 (2006) 214-218
- [12] T. Kirchartz, U. Rau, “Charge separation in excitonic and bipolar solar cells- a detailed balance approach”, presented at the European Materials Research Society Conference (Symposium D: Advanced materials and concepts for photovoltaics AMPS), E-MRS, Strasbourg, France, May 28 – June 1, 2007. Accepted for publication in “Thin Solid Films”
- [13] T. Kirchartz, U. Rau, “Charge separation in bipolar, excitonic and bulk heterojunction solar cells”, presented at the 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference Milano, Italy, September 2007



## **Hoofdstuk 5: Empirische studie van de karakteristieken van de huidige generatie organische zonnecellen.**

### ***5.1 Het vergaren van empirische data***

We bestuderen en vergelijken de in de literatuur gepubliceerde karakteristieken van verschillende organische zonnecellen, geproduceerd en gekarakteriseerd door verschillende onderzoeksinstellingen [1-21]. We beschouwen enkel zonnecellen waar zowel de acceptor (het *n*-type) als de donor (het *p*-type) organische materialen zijn. Organisch-inorganische hybride cellen, vloeibare “dye sensitized” zonnecellen en tandemstructuren worden in deze studie buiten beschouwing gelaten. Voor elke donor-acceptor materiaalcombinatie beschouwen we enkel deze cel met de hoogst gepubliceerde efficiëntie. We beschouwen dus voor elke materiaalcombinatie enkel de recordcel. Alle cellen werden gekarakteriseerd onder belichting met het standaard A.M. 1.5 spectrum, bij een intensiteit van 100 mW/cm<sup>2</sup>. Sommige cellen [3] [7] [11] [12] echter werden met een iets lagere intensiteit gekarakteriseerd (~80 mW/cm<sup>2</sup>). Voor deze zonnecellen passen we de kortsluitstroom  $J_{sc}$  lineair aan om een meer valabele vergelijking mogelijk te maken met de cellen die gekarakteriseerd werden bij 100 mW/cm<sup>2</sup>. Voor de openklemspanning  $V_{oc}$  en de vulfactor  $FF$  werden geen aanpassingen doorgevoerd. Uiteraard werd ook het rendement niet aangepast, vermits de lichtintensiteit daar reeds in verwerkt zit.

Deze aanpak leidt tot experimentele data van 22 bulk heterojunctie zonnecellen waarvan de oudste data gepubliceerd werd in 2002 en de meest recente data in 2005. Tabel 5.1 geeft een overzicht van de beschouwde zonnecellen. In een bulk heterojunctie zonnecel bestaat de actieve laag uit een door elkaar lopend netwerk van donor en acceptor. Bilayer cellen werden niet a priori uitgesloten voor deze studie, maar vermits we voor

elke materiaalcombinatie van donor en acceptor slechts deze cel beschouwen met de hoogste efficiëntie, haalde geen enkele bilayer cel onze selectie. Dit was te verwachten, vermits het rendement van bilayer cellen lager is dan van bulk heterojuncties (zie hoofdstuk 2).

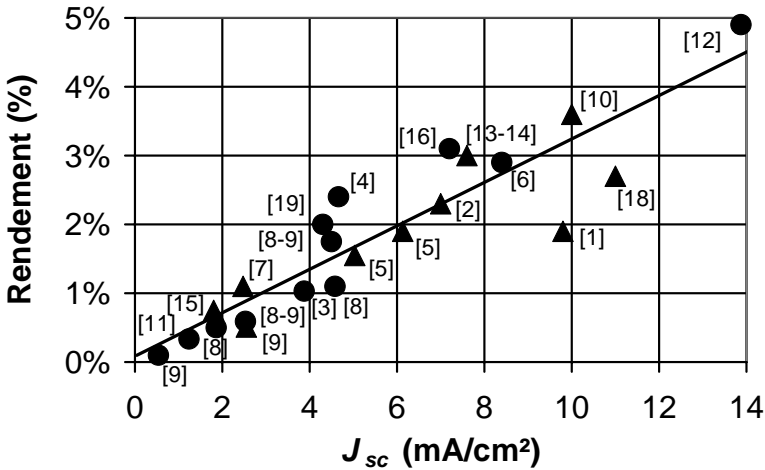
donor	acceptor	$\eta$ (%)	Ref.
DE11	PCBM	0,1	[9]
C8-PPV-BT	PCBM	0,335	[11]
DE21	PCBM	0,5	[8]
P3OT	C60	0,51	[9]
P3DDT	PCBM	0,59	[8],[9]
MDMO-PPV	PCNEPV	0,75	[15]
PTPTB	PCBM	1,03	[3],[21]
P3OT	PCBM	1,1	[8]
MEH-PPV	BBL	1,1	[7]
MEH-PPV	PV	1,55	[5]
DE69	PCBM	1,75	[8],[9]
ZnPc	C60	1,9	[1],[20]
PPAV-HH-PPV	PV	1,9	[5]
PPE-PPV	PCBM	2,0	[19]
Tetracene	C60	2,3	[2]
PF(D)TBT	PCBM	2,4	[4]
CuPc	PTCBI	2,7	[17],[18]
MEH-PPV	PCBM	2,9	[6]
MDMO-PPV	70-PCBM	3,0	[13],[14]
MDMO-PPV	PCBM	3,1	[16]
CuPc	C60	3,6	[10],[17]
P3HT	PCBM	4,9	[12]

Tabel 5.1: De zonnecellen gebruikt in deze empirische studie (zie afkortingenlijst voor de benamingen voluit).

Alle 22 cellen gebruiken hetzelfde transparante gatencontact, namelijk Indium Tin Oxide (ITO). Als elektronencontact kunnen verschillende materialen gebruikt worden. Het meest wordt Al gebruikt (18 cellen), Au en Ag worden elk in 2 cellen gebruikt als contact.

De hoogste efficiëntie  $\eta$  in deze studie is 4,9 % +/- 0,2 % en wordt behaald door een ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM (1:1) / LiF / Al – zonnecel [12]. Deze cel heeft een actieve oppervlakte  $A$  van 0,19 cm<sup>2</sup>, en wordt gekarakteriseerd bij ~80 mW/cm<sup>2</sup> door een  $V_{oc}$  van 0,64 V, een  $J_{sc}$  van 11,1 mA/cm<sup>2</sup>, en een  $FF$  van 54 %.

## 5.2 De basiskarakteristieken $V_{oc}$ , $J_{sc}$ en $FF$

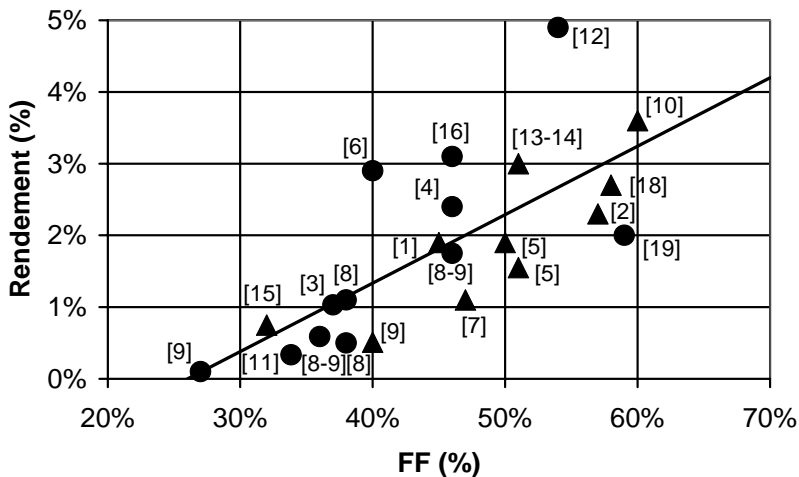


Figuur 5.1: De efficiëntie  $\eta$  in functie van de kortsluitstroom  $J_{sc}$  van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties. De rechte lijn is de lineaire regressie.

Het rendement  $\eta$  van een zonnecel wordt gegeven door (hoofdstuk 1):

$$\eta = FF \cdot \frac{V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{in}} \quad (5.1)$$

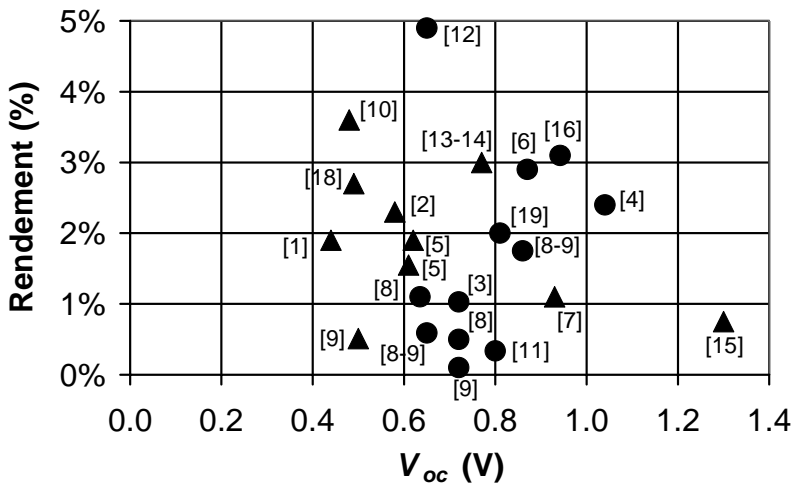
met  $P_{in}$  de intensiteit van de invallende zonnestraling. Wanneer we het rendement van de verschillende cellen uitzetten in functie van de gemeten karakteristieken (figuur 5.1 en 5.2), dan merken we een duidelijke lineaire correlatie tussen het rendement  $\eta$  en de kortsluitstroom  $J_{sc}$  (en in een mindere mate met de vulfactor  $FF$ ). Een toename van 1 mA/cm<sup>2</sup> geeft grofweg aanleiding tot een absolute rendementstoename van 1/3 van een percent.



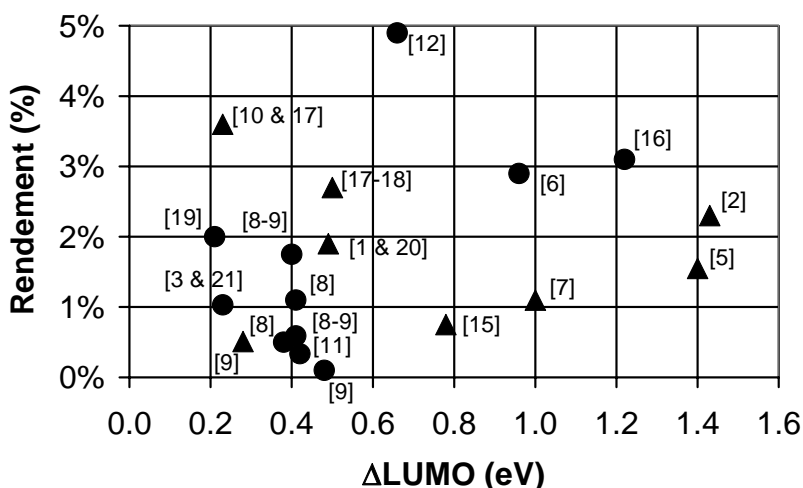
Figuur 5.2: De efficiëntie  $\eta$  in functie van de vulfactor  $FF$  van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties. De rechte lijn is de lineaire regressie.

Echter, deze lineaire correlatie is niet zichtbaar voor de openklemspanning  $V_{oc}$  (figuur 5.3). Uit dit empirische resultaat leren we dat, met de huidige stand van de technologie, de stroom de beperkende factor is om hogere rendementen te bereiken, en niet de  $V_{oc}$ . De gemiddelde  $V_{oc}$  van de cellen, i.e. 0,75 V, is reeds voldoende hoog. Daar waar er geen duidelijke correlatie is tussen  $V_{oc}$  en het rendement, is er wel een duidelijk verband voor de  $J_{sc}$ . Natuurlijk, hoe hoger de spanning, hoe hoger de

efficiëntie van de zonnecel. Beide zijn (vergelijking 5.1) uiteraard niet onafhankelijk, maar hangen lineair van elkaar af. Maar figuur 5.1 en 5.3 leren ons dat een hogere efficiëntie kan bereikt worden door de focus te leggen op het bereiken van grotere stromen, die blijkbaar een belangrijk knelpunt vormen voor de doorbraak van organische zonnecellen. Deze grotere stroom zou bvb. kunnen bereikt worden door zonnecellen met bredere absorptievensters.



Figuur 5.3: Er wordt geen correlatie gevonden tussen de efficiëntie  $\eta$  en de openklemspanning  $V_{oc}$  van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties.



Figuur 5.4: De efficiëntie  $\eta$  in functie van het energieverval tussen de LUMO's van donor en acceptor van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties.

### 5.3 Een empirische drempel voor het LUMO-verschil

In een organische zonnecel leidt de absorptie van een foton tot een exciton. Opdat ladingsdragers zouden bijdragen tot de stroom van de zonnecel, moet het exciton gedissocieerd worden in een vrij elektron en gat vooraleer recombinatie plaatsvindt. Het exciton wordt gedissocieerd aan het discontinue potentiaalverschil aan de donor/acceptor interface. Het elektron wordt daarna door de elektronenacceptor opgenomen.

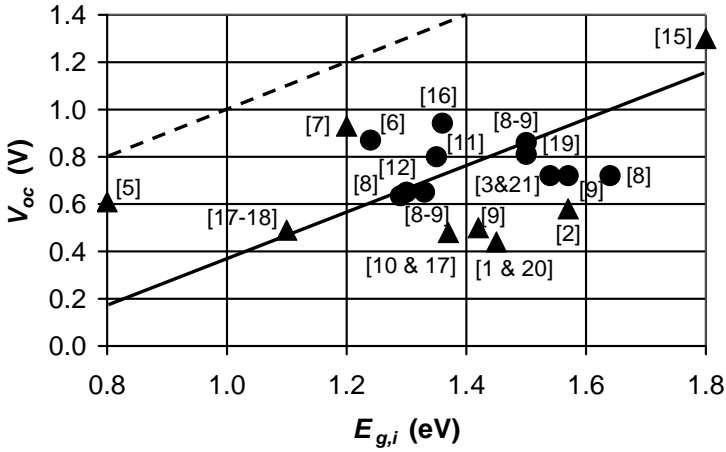
Een noodzakelijke voorwaarde voor exciton dissociatie is dat het verschil tussen de LUMO's van de donor en de acceptor minstens groter is dan de bindingsenergie van het exciton. De waarde van de exciton bindingsenergie in verschillende

materialen is vaak onderwerp van discussie. Waarden tussen 0,1 eV en 2 eV worden gepubliceerd [22]. Figuur 5.4 zet de efficiëntie uit als functie van het energieverval tussen de LUMO's van donor en acceptor. De meeste energieverval verschillen liggen tussen 0,2 eV en 0,5 eV, hoewel ook waarden tot 1,0 eV en hoger bereikt worden. Als het verschil tussen de LUMO's groter is dan de minimumwaarde nodig voor de exciton dissociatie, dan verliest het elektron nuttige energie die niet meer kan bijdragen tot het uitgaande vermogen van de zonnecel (dit is niet af te lezen op figuur 5.4). Op basis van figuur 5.4 nemen we een empirische drempel aan van 0,2 eV tussen de LUMO's van donor en acceptor. Omdat geen enkele werkende zonnecel gevonden met een LUMO-verschil lager dan 0,2 eV, kan deze waarde beschouwd worden als het minimum dat noodzakelijk is om exciton dissociatie te bewerkstelligen.

## **5.4 De openklemspanning $V_{oc}$**

Volgens het gekende “metaal-isolator-metaal model” wordt de openklemspanning  $V_{oc}$  in een halfgeleider bepaald door het verschil in werkfuncties  $\phi$  van de twee metalen elektrodes. Omdat de meeste van onze bestudeerde zonnecellen ITO ( $\phi = 4,7 - 4,9$  eV) en Al ( $\phi = 4,3$  eV) als contacten gebruiken, zou men een maximale  $V_{oc}$  van 0,4 à 0,6 V verwachten. In realiteit blijkt de  $V_{oc}$  van organische bulk heterojunctie zonnecellen gewoonlijk hoger, en tamelijk onafhankelijk van de metalen top elektrode [23,24]. De gemiddelde  $V_{oc}$  van onze 22 bestudeerde cellen bedraagt 0,75 V. Eén cel [15] bereikt zelfs een  $V_{oc}$  van 1,3 V met Al- en ITO-contacten. Het verschil tussen de HOMO van de donor en de LUMO van de acceptor moet beschouwd worden als de thermodynamische limiet voor  $V_{oc}$ . Deze waarde wordt ook de interface bandgap  $E_{g,i}$  genoemd. Indien we deze limiet in ogenschouw nemen, dan bestaat er een lineaire relatie tussen de interface bandgap  $E_{g,i}$  en  $V_{oc}$ . Dit werd in [25] aangetoond voor cellen met verschillende donor, en PCBM als acceptor. Echter, in de  $V_{oc} - E_{g,i}$  grafiek van de cellen in onze studie (figuur 5.5) vinden we geen lineaire afhankelijkheid. Dit kan worden

verklaard door het verschil in de vooruitgang van de productietechnologie van iedere cel.



Figuur 5.5: De openklemspanning  $V_{oc}$  in functie van de interface bandgap  $E_{g,i}$  van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties. De onderbroken lijn duidt de limiet aan voor  $V_{oc}$ . De volle lijn is geen lineaire regressie, maar duidt enkel helling één aan.

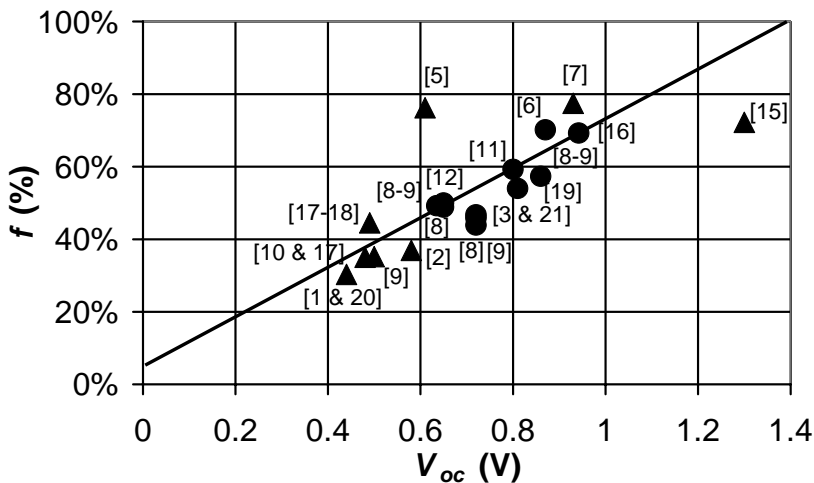
Indien we de interface bandgap  $E_{g,i}$  beschouwen als de limiet voor  $V_{oc}$ , dan wordt de spanningsfactor  $f$  gegeven door:

$$f = \frac{q \cdot V_{oc}}{E_{g,i}} \quad (5.2)$$

Omwille van verliesfactoren (bvb. recombinatie), kan  $f$  niet de waarde één bereiken. In figuur 5.6 merken we een lineaire afhankelijkheid op tussen  $f$  en  $V_{oc}$  of m.a.w. hoe groter de openklemspanning is, hoe efficiënter de energie van de bandgap wordt gebruikt en wordt omgezet in nuttige spanning. De



spanningsfactor voor hoogefficiënte anorganische zonnecellen (waar dan de bandgap  $E_g$  moet worden beschouwd i.p.v. de interface bandgap  $E_{g,i}$ ) met bvb. als actieve materialen CdTe, Si en GaAs is respectievelijk 58 %, 63 % en 71 % [26] (zie ook tabel 6.1). De spanningsfactor van organische bulk heterojunctie zonnecellen heeft, vergeleken met deze waarden, reeds een voldoende hoge waarde bereikt.



Figuur 5.6: De spanningsfactor  $f$  in functie van de openklemspanning  $V_{oc}$  van de bestudeerde cellen. De cirkels en driehoeken stellen respectievelijk cellen voor met PCBM als acceptor, en met een ander acceptormateriaal dan PCBM. De datapunten zijn gelabeld met hun respectieve referenties. De rechte lijn is de lineaire regressie.

## 5.5 Conclusies

We bestudeerden en vergeleken de gepubliceerde karakteristieken van 22 verschillende bulk heterojunctie zonnecellen, geproduceerd en gekarakteriseerd door verschillende onderzoeksinstellingen. We vonden dat niet de  $V_{oc}$ , maar de  $J_{sc}$  de beperkende factor is om met de huidige stand van de technologie hogere rendementen te bereiken. Verder

vonden we een empirische drempel van 0,2 eV tussen de LUMO's van donor en acceptor, die noodzakelijk is voor de dissociatie van het exciton naar een vrij elektron-gat paar. Omwille van de verschillende technologische toestand van de cellen, werd geen relatie gevonden tussen  $V_{oc}$  en de interface bandgap. Deze resultaten werden gepubliceerd in [27].

## 5.6 Referenties

- [1] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 515
- [2] C. Chu, Y. Shao, V. Shrotriya, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 243506
- [3] C. Winder, G. Matt, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, C.J. Brabec, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 373
- [4] M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Adv. Mater.* 15 (2003) 988
- [5] J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6878
- [6] S. Alem, R. de Bettignies, J. Nunzi, M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2178
- [7] M.M. Alam, S.A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 16, 4647 (2004)
- [8] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, *Organic Photovoltaics*, chapter 23 (Taylor & Francis, 2005)
- [9] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, G. Gobsch, D.A.M. Egbe, E. Klemm, H.-K. Roth, in *Proceedings of SPIE*, Bellingham, WA, 2004, edited by Z.H. Kafafi and P.A. Lane, Vol. 5215, p. 129
- [10] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3015
- [11] S. Lu, M. Yang, J. Luo, Y. Cao, F. Bai, *Macromol. Chem. Phys.*, 206 (2005) 664
- [12] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 083506

- [13] J.M. Kroon, S.C. Veenstra, L.H. Slooff, et al, in Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 2005
- [14] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Angew. Chem. Int.*, 42 (2003) 3371
- [15] S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.M. Kroon, et al, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2503
- [16] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens, *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 297
- [17] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, *Applied Surface Science* 166 (2000) 354
- [18] F. Yang, M. Shtein, S.R. Forrest, *Nature Materials* 4 (2005) 37
- [19] H. Hoppe, D.A.M. Egbe, D. Mühlbacher, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 3462
- [20] W. Gao, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 4040
- [21] C.J. Brabec, C. Winder, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (2002) 709
- [22] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 3693
- [23] G. Dennler, N.S. Sariciftci, *Proceedings of the IEEE*, 93 (2005) 1429
- [24] C. Winder, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1077
- [25] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 789
- [26] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 14 (2006) 455
- [27] B. Minnaert, M. Burgelman, *European Physical Journal - Applied Physics*, Vol. 38 (2), (2007) 111-114



## Hoofdstuk 6: Rendementsstudie van de enkelvoudige organische zonnecel

### 6.1 Inleiding en doelstelling

Zoals we reeds in hoofdstuk twee vermeld hadden, zijn fotonvoltaïsche zonnecellen gebaseerd op organische materialen veelbelovende kandidaten om op een goedkope manier zonlicht om te zetten naar elektriciteit. Niet alleen zouden organische cellen goedkoper zijn dan de traditionele zonnecellen, ze hebben ook het potentieel van makkelijke productie en mechanische flexibiliteit. Echter, er zijn twee belangrijke drempels die moeten overwonnen worden opdat organische zonnecellen zouden kunnen wedijveren met de traditionele, anorganische zonnecellen, nl. een betere stabiliteit, en een hoger rendement  $\eta$ . De laatste drie decennia lag de focus bij de meeste onderzoeksgroepen vooral op het verbeteren van de efficiëntie  $\eta$  van de zonnecel. Pas de laatste jaren leggen meer en meer groepen zich ook toe op het probleem van de stabiliteit.

Het rendement  $\eta$  van een zonnecel werd reeds gedefinieerd in hoofdstuk één als de verhouding van het elektrische uitgangsvermogen  $P_{\max}$  tot het optische ingangsvermogen  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (6.1)$$

Het rendement geeft uiteraard aan hoeveel van het ingangsvermogen  $P_{in}$  van de invallende straling wordt omgezet naar het elektrische uitgangsvermogen  $P_{\max}$ .

Als we vergelijken met commerciële anorganische zonnecellen (zie tabel 2.1) kunnen we stellen dat een efficiëntie van 10 % wenselijk is opdat organische zonnecellen echt commercieel interessant zouden worden, en zouden kunnen concurreren met hun anorganische tegenhangers.

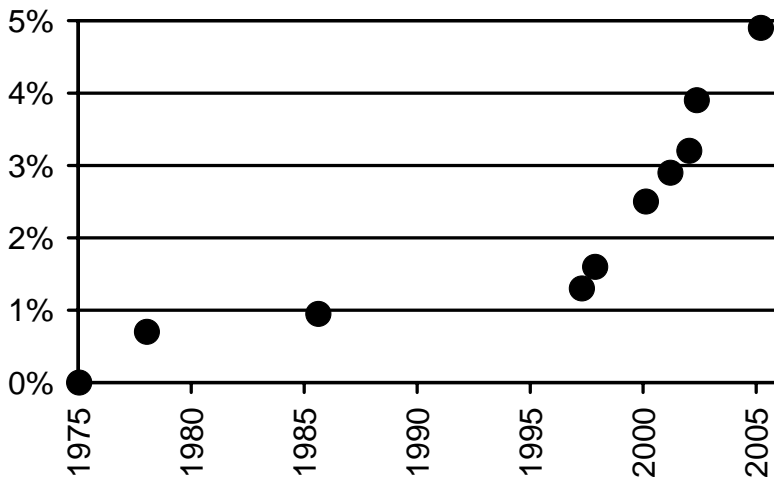
Om de efficiëntie van verschillende zonnecellen voor aardse toepassingen met elkaar te kunnen vergelijken, wordt gebruik gemaakt van een genormeerde methode: de cellen worden belicht met het invallende zonnespectrum A.M. 1,5 G genormeerd op  $1000 \text{ W/m}^2$  en met een celtemperatuur van  $25^\circ\text{C}$ .

Figuur 6.1 toont de evolutie van de efficiëntie van organische zonnecellen. We starten in 1975, waar het misschien gepaster is om te spreken van “de studie van een fotovoltatische effect” in plaats van “onderzoek naar organische zonnecellen”, want zelfs de beste organische zonnecel bereikte niet eens een rendement van een honderdste van een percent [1] [2]. In 1978 werd vooruitgang geboekt, en werd een rendement van 0,7 % gehaald door het gebruiken van een speciale kleurstof (nl. een merocyanine dye) [3] [4]. De één procent grens kwam pas in de buurt nadat eind 1985 [5] het bilayer heterojunctie concept geïntroduceerd werd, waarbij twee verschillende organische lagen met elk specifieke eigenschappen voor het elektronen- en gatentransport, gesandwiched werden tussen twee elektrodes. Meer dan een decennium bleef dit record op de tabellen staan. De grote doorbraak kwam pas toen eind de jaren negentig [6] de bulk heterojunctie toegepast werd. In deze structuur worden de twee organische materialen met elkaar gemengd, maar blijven er toch nog voldoende paden bestaan voor de elektronen en gaten naar de elektrodes. Sinds deze laatste ontwikkeling heeft het rendement een indrukwekkende vooruitgang geboekt. De beste cel vandaag haalt een efficiëntie van bijna 5 % [7]\*. Vergeleken met dertig jaar geleden, is dit zo’n enorme verbetering, dat een verdubbeling naar de 10 % - drempel bijna triviaal lijkt. Maar twee jaar na de eerste organische 5 % - cel, blijft dit record nog steeds ongeslagen op de tabellen staan, en dit terwijl vele onderzoeksgroepen wereldwijd op zoek zijn naar betere organische cellen. De vraag rijst waar de limiet van de hoogst

---

\* Tijdens de finale redactie van dit proefschrift meldde Plextronics Inc. via een persbericht de productie van een organische zonnecel met een rendement van 5,4 %, gecertificeerd door “The National Renewable Energy Laboratory (NREL)”

haalbare efficiëntie ligt. Is het wel nuttig om onderzoek te doen naar organische cellen, is de limiet bijna bereikt, zullen ze ooit de drempel van 10 % halen, en zo ja, hoe kan die drempel behaald worden?



Figuur 6.1: De evolutie van het recordrendement van organische zonnecellen. Merk de sterke vooruitgang op vanaf 1997 door de introductie van de bulk heterojunctie. Bronnen data: 1975: [1] [2], 1978: [3] [4], 1985: [5], 1997-2002: [6], 2005: [7].

In dit hoofdstuk gaan we op zoek naar de bovengrens voor het rendement van een enkelvoudige organische zonnecel. We zullen realistische veronderstellingen maken om een haalbare efficiëntie te bepalen in de nabije toekomst. Hoofddoel is niet zozeer een getal te plakken op de bovengrens voor het rendement, maar wel uit deze berekeningen een idee te krijgen hoe de ideale organische zonnecel eruit moet zien.

Chemici zijn namelijk naarstig op zoek naar geschikte organische materialen, en proberen door gepaste acties (het zgn. “tunen” van organische moleculen) de huidige materialen te verbeteren voor fotonische toepassingen. Gepaste acties om de eigenschappen van organische materialen te wijzigen kunnen

bijvoorbeeld zijn: substitutie of toevoeging van zijgroepen aan de organische keten, het wijzigen van de ketenlengtes tussen de atomen (bvb. door dubbele bindingen toe te voegen), het meer of minder aromatisch maken van de verbinding, de ruimtelijke oriëntatie (“planarity”) wijzigen,...

Een voorbeeld van het “tunen” of “molecular engineering” van organische moleculen is het invoegen van extra dubbele bindingen in een oligothiofeen structuur, waardoor de bandgap verlaagd wordt [8]. Niet enkel het actieve materiaal, maar ook een zonnecel zelf is het voorwerp van “molecular engineering”. Dit wordt bijvoorbeeld duidelijk geïllustreerd in [9], waar men op verschillende plaatsen in de bestudeerde molecule elektron-acceptor zijgroepen toevoegt. Er wordt een duidelijke invloed vastgesteld tussen enerzijds de soort en de plaats van de zijgroep en anderzijds de grootte van de openklemspanning en de quantum efficiëntie  $QE$  (zowel qua vorm van de  $QE$ -grafiek, als qua breedte van het absorptievenster).

We wensen te bepalen aan welke eigenschappen het ideale materiaal dient te voldoen, zodat via “tuning” een betere zonnecel kan geproduceerd worden. Zo gaan we in dit hoofdstuk o.a. op zoek naar de ideale energieniveaus van donor en acceptor, en bepalen we waar de focus dient op gelegd te worden. Kan er bijvoorbeeld in de eerste plaats een grotere vooruitgang geboekt worden (dus een betere efficiëntie bereikt worden) door het absorptievenster te vergroten, of door de energieniveaus aan te passen?

We voeren de berekeningen uit voor een enkelvoudige junctie. In het volgende hoofdstuk zullen we ook simulaties voor tandemstructuren uitvoeren.



## 6.2 Eén materiaal met één bandgap

### 6.2.1 Ideaal scenario

Eerst en vooral bestuderen we een zonnecel met één actief materiaal met een bandgap  $E_g$  (bvb. een enkelvoudige anorganische zonnecel). Om het theoretisch maximale rendement te berekenen maken we de volgende veronderstellingen: (i) elk foton met een energie  $E = h\nu$  groter dan de bandgap  $E_g$  wordt geabsorbeerd. (ii) fotonen met een energie  $h\nu$  lager dan de bandgap  $E_g$  worden volledig doorgelaten. (iii) elk geabsorbeerd foton leidt tot een nuttige energie  $E_g$ . Deze laatste veronderstelling betekent dat het geabsorbeerde foton een vrij elektron en een vrij gat genereert, met een energieverschil  $E_g$ . Met thermalisatie van de ladingsdragers wordt dus rekening gehouden. In dit geval wordt de maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  gegeven door:

$$\eta_{max} = \frac{E_g \int_{E_g}^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE} \quad (6.2)$$

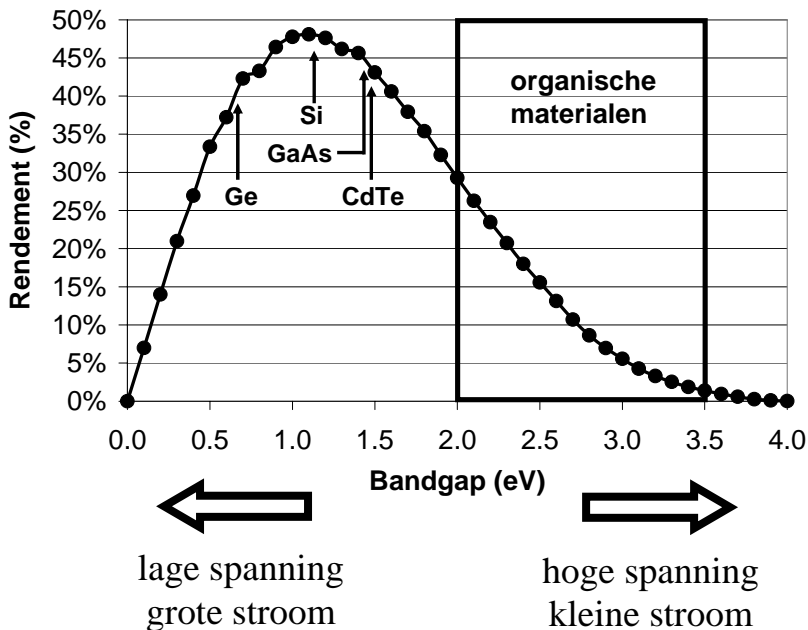
met  $N(E)$  de foton flux. Merk op dat de noemer een constante is, nl. de invallende foton energieflux. Hoe groter de bandgap  $E_g$ , hoe groter de nuttige energie gegenereerd per foton, maar hoe minder fotonen uit het spectrum geabsorbeerd worden. In dit ideale scenario wordt de openklemspanning  $V_{oc}$  gegeven door  $E_g/q$ , de vulfactor  $FF$  is 100 %, net zoals de quantum efficiëntie  $QE$  voor golflengtes kleiner dan de cut-off golflengte  $\lambda_g$  (corresponderend met  $E_g$ ). Merk op dat dit een sterk geïdealiseerde situatie is, zonder enige vorm van recombinatie van de ladingsdragers. Deze situatie is zelfs fysisch onmogelijk vermits thermodynamisch evenwicht vereist dat er minstens stralende recombinatie is.

De formule voor de maximale efficiëntie is ook intuïtief goed te begrijpen. Het zonlicht bestaat uit een breed spectrum aan frequenties  $\nu$ , en dus aan fotonenergieën  $h\nu$ . Een materiaal met een kleine bandgap  $E_g$  kan fotonen met veel uiteenlopende energieën absorberen, en zodoende worden vele elektron - gat paren gecreëerd. Maar een groot deel van de geabsorbeerde energie  $h\nu$  gaat verloren, wanneer de elektronen en gaten door thermalisatie terugvallen naar respectievelijk de conductieband (of LUMO) en de valentieband (of HOMO). Enkel het deel  $E_g$  van de energie  $h\nu$  is nuttig. De rest gaat verloren. Dit resulteert in een grote kortsluitstroom, maar een kleine openklemspanning. Omgekeerd zullen materialen met een grote bandgap weinig fotonen absorberen, maar elk van de geabsorbeerde fotonen zal aanleiding geven tot een grotere nuttige energie, gelijk aan de bandgap  $E_g$ . In dit geval is de openklemspanning groot, en de kortsluitstroom klein. Dit wordt soms het “stroomspanningsdilemma” genoemd (zie figuur 6.2). Er zal dus een ideale bandgap te vinden zijn, een compromis tussen stroom en spanning, die aanleiding geeft tot een maximale efficiëntie.

Voor al onze simulaties gebruiken we het A.M. 1,5 G experimenteel gemeten zonnenspectrum [10]. Voor dit spectrum vinden we dit compromis, de ideale bandgap, bij  $E_g = 1,14$  eV, waarmee een maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  van 48.7 % wordt bereikt (zie figuur 6.2). Dit is een welgekend resultaat [11]. Het is dus onmogelijk een enkelvoudige zonnecel te produceren met een rendement hoger dan dit theoretische maximum onder standaard belichting.

Deze ideale bandgap is bijna op maat geschreven voor het materiaal waar bijna alle zonnecellen op de markt vandaag uit bestaan, namelijk silicium, dat een bandgap heeft van 1,12 eV. Gelukkig is dit maximum vrij breed, en ook voor Ge, GaAs en CdTe valt het verlies t.o.v. het maximum goed mee (met bandgaps van respectievelijk 0,66 eV, 1,42 eV en 1,49 eV [12]). Figuur 6.2 toont het resultaat van onze berekening van het theoretisch maximale rendement in functie van de bandgap. De

De vorm van deze curve staat natuurlijk in relatie met de vorm van het zonnenspectrum.



Figuur 6.2: Het “stroom-spanningsdilemma”. Het theoretisch maximale rendement  $\eta_{max}$  in functie van de bandgap van het actieve materiaal voor een zonnecel met een enkelvoudige junctie. De maximaal bereikbare efficiëntie  $\eta_{max}$  van 48,7 % wordt bereikt bij  $E_g = 1,14$  eV. De bandgaps van enkele anorganische materialen, gebruikt voor zonnecellen, zijn aangegeven. De meeste organische halfgeleiders, geschikt voor fotonische toepassingen, bezitten een bandgap tussen 2,0 eV en 3,5 eV.

Voor organische materialen is de situatie heel wat minder rooskleurig. De meeste organische materialen die geschikt zijn voor gebruik in zonnecellen bezitten een bandgap die veel groter is dan 1,1 eV, in die mate zelfs dat geconjugeerde polymeren met een bandgap lager dan 2 eV al “lage bandgap polymeren”

worden genoemd. De productie van geschikte organische lage bandgap absorbers is niet evident [13], en vele onderzoeksgroepen focussen zich op het vinden van geschikte lage bandgap materialen. Ook één van de doelstellingen van het IWT-project “Nanosolar”, waarbinnen dit proefschrift zich situeert, is juist het vinden van lage bandgap polymeren. We zullen echter verder in dit hoofdstuk aantonen dat de optimale bandgap voor de absorber van een organische zonnecel niet 1,1 eV is, maar gelukkig hoger ligt.

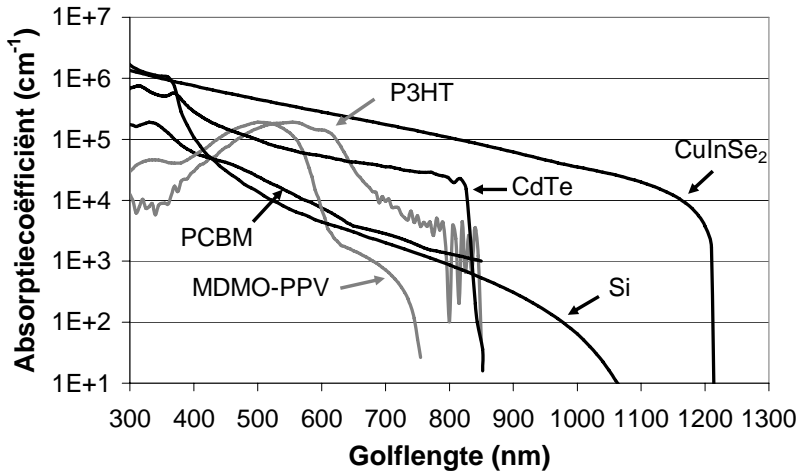
### **6.2.2 Het absorptievenster**

Een eerste verschil tussen anorganische en organische zonnecellen is hun absorptie. Daar waar voor anorganische cellen vaak diktes nodig zijn van enkele micrometer tot een paar honderd micrometer, zijn voor organische cellen slechts enkele tienden van een micrometer voldoende. Dit is een groot voordeel, want zo is er minder materiaal nodig voor de productie van de zonnecel. Figuur 6.3 toont de absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  van enkele anorganische en organische materialen die gebruikt worden in fotonvoltaïsche zonnecellen.

Uit de absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  berekenen we de absorptie  $A$ , gegeven door:

$$A = 1 - \exp(-\alpha d) \quad (6.3)$$

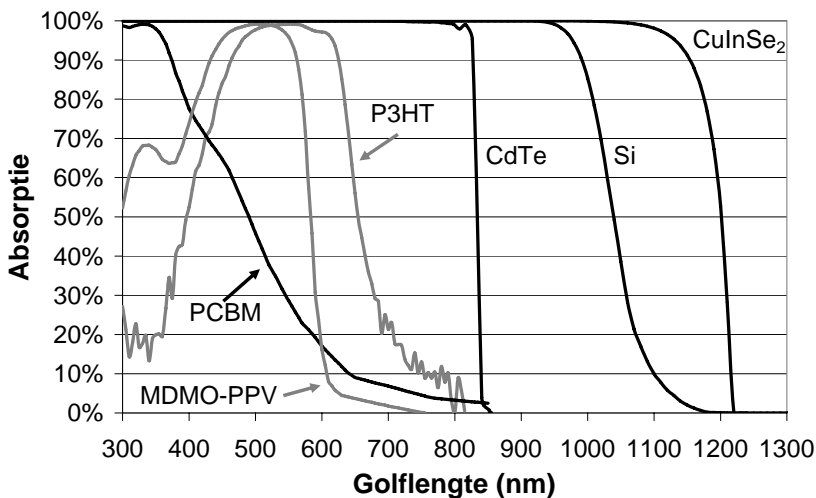
met  $d$  de dikte van de absorber (zie figuur 6.4). We beschouwen voor de verschillende materialen verschillende gebruikelijke diktes  $d$ , nl. een dikte  $d$  van 300  $\mu\text{m}$  voor de Si-zonnecel, 2  $\mu\text{m}$  voor de andere anorganische materialen (CdTe en CuInSe<sub>2</sub>) en 250 nm (dikker dan de gebruikelijke 100 nm) voor de organische materialen MDMO-PPV, P3HT en PCBM.



Figuur 6.3: De absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  van de anorganische materialen CdTe, Si en CuInSe<sub>2</sub>, van de organische *p*-type materialen MDMO-PPV en P3HT, en van het organische *n*-type materiaal PCBM, als functie van de golflengte van het invallend licht. Bronnen: CuInSe<sub>2</sub>: [14], Si: [15], CdTe: [16], Organische materialen: [17].

We merken dat de anorganische materialen een duidelijke absorptieband vertonen. De absorptie start bij een zekere golflengte, de cut-off golflengte  $\lambda_g$  (bvb. 830 nm voor CdTe), die correspondeert met de bandgap (voor CdTe is dit 1,49 eV). Bij alle golflengtes uit het spectrum kleiner dan deze cut-off golflengte  $\lambda_g$  vindt volledige absorptie plaats. Bij de organische *p*-materialen (MDMO-PPV en P3HT) is de situatie verschillend. De absorptie start ook bij een zekere cut-off golflengte  $\lambda_g$ , corresponderend met de bandgap, maar niet voor alle golflengtes kleiner dan  $\lambda_g$  vindt volledige absorptie plaats. Er is geen sprake van een volledige absorptieband, maar van een bepaald absorptievenster. Zo'n beperkt absorptievenster blijkt karakteristiek te zijn voor organische materialen [13], en we moeten dit venster dus in beschouwing nemen bij onze berekeningen. De oorzaak van dit venster is te vinden bij het ontbreken van voldoende discrete energieniveaus bij hogere

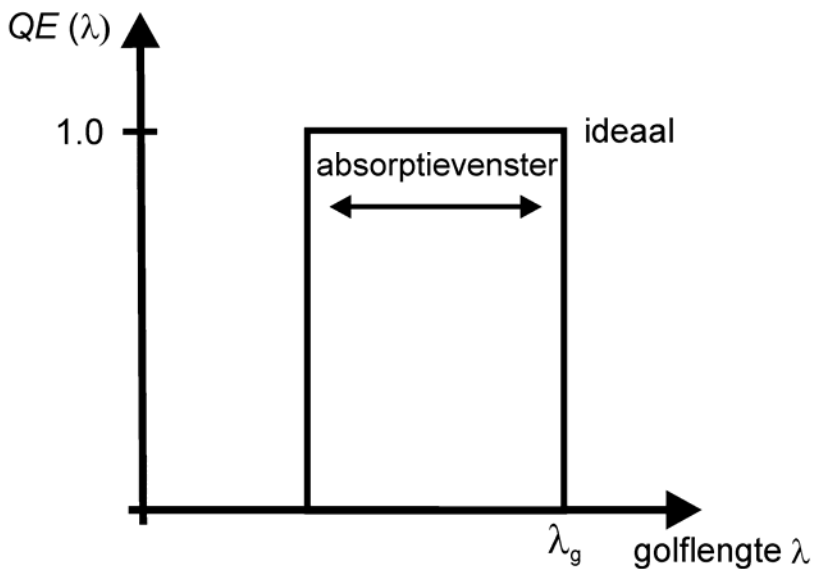
energieën, daar waar er in anorganische materialen sprake is van een quasi-continue band van energieniveaus (zie hoofdstuk 2). Alvorens dit beperkte venster in rekening te brengen, merken we de absorptiecurve van een veelgebruikt organisch *n*-type materiaal, PCBM, op. Dit materiaal wordt in een organische zonnecel hoofdzakelijk als sterke elektronacceptor gebruikt, en niet als absorber. Vooral de *p*-type materialen fungeren als absorber in organische zonnecellen.



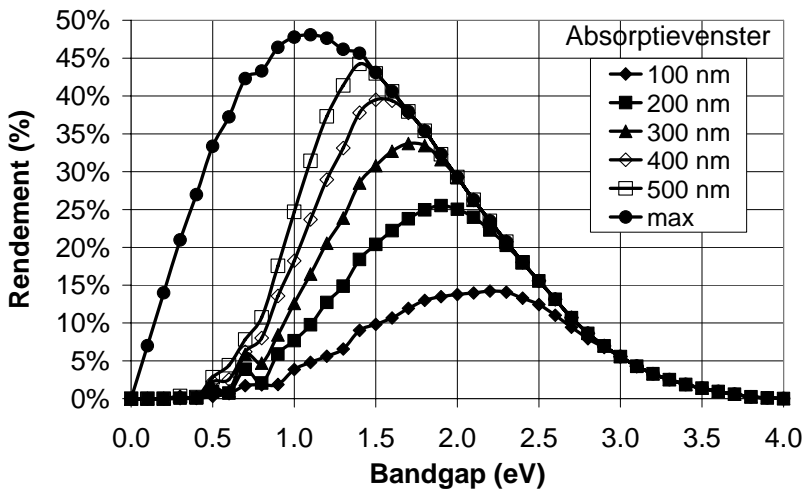
Figuur 6.4: De absorptie  $A$  van de anorganische materialen CdTe, Si en CuInSe<sub>2</sub>, van de organische *p*-type materialen MDMO-PPV en P3HT, en van het organische *n*-type materiaal PCBM, als functie van de golflengte van het invallend licht.

Voor onze verdere berekeningen beschouwen we dus een beperkt absorptievenster in plaats van een volledige absorptieband. We vereenvoudigen de vorm naar een rechthoekig absorptievenster, dat in het ideale scenario licht voor 100 % absorbeert binnen het venster, en niet absorbeert erbuiten (zie figuur 6.5). We voeren de berekeningen voor het theoretisch maximale rendement  $\eta_{max}$  opnieuw uit, maar beschouwen nu ook het absorptievenster. We merken dat, wanneer we rekening houden met dit beperkt absorptievenster,

kenmerkend voor organische materialen, de optimale bandgap verschuift naar hogere energie (figuur 6.6 en 6.7). Dit is goed nieuws voor organische zonnecellen, vermits de productie van geschikte organische lage bandgap absorbers niet evident is. Voor een absorptievenster van bvb. 200 nm bedraagt de optimale bandgap 1,9 eV, wat in het bereik ligt van de huidige organische materialen. Uiteraard heeft dit beperkte absorptievenster zijn weerslag op het rendement. Met bvb. een beperkt absorptievenster van 200 nm, is slechts een maximale theoretische efficiëntie  $\eta_{max}$  van 25,5 % mogelijk. Dit is bijna de helft minder dan het maximale rendement bij een volledige absorptieband, nl. 48,7 %.



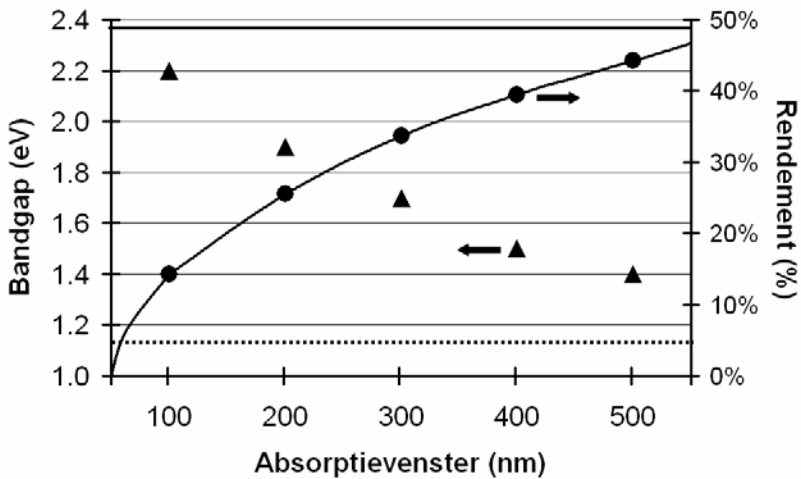
Figuur 6.5: We beschouwen een rechthoekig absorptievenster in het ideale scenario, hier geïllustreerd voor de quantum efficiëntie  $QE$ .



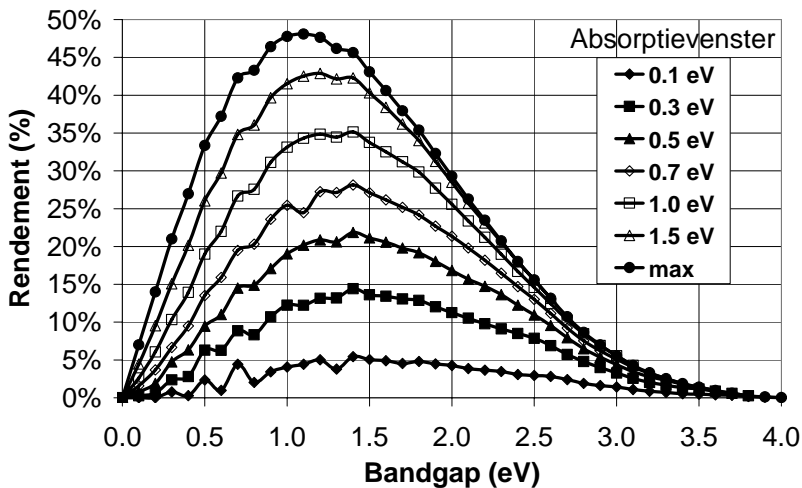
Figuur 6.6: Het theoretisch maximale rendement  $\eta_{max}$  in functie van de bandgap van het actieve materiaal voor een zonnecel met een enkelvoudige junctie. Een smaller absorptievenster leidt tot een verschuiving (toename) van de optimale bandgap.

Men kan het absorptievenster ook uitdrukken in energie (eV) in plaats van in golflengte (nm). Voor de volledigheid vindt u ook het theoretisch maximale rendement in functie van de bandgap voor absorptievensters in energie-eenheden in figuur 6.8. De vorm van deze grafieken verschilt uiteraard van figuur 6.6 omdat, indien het absorptievenster in energie-eenheden constant gehouden wordt, dit venster niet constant blijft in nm bij verschillende bandgaps. In dit hoofdstuk hebben we echter ervoor gekozen absorptievensters steeds in nm uit te drukken, omdat in de vakliteratuur over (organische) zonnecellen absorptievensters bijna altijd in nm afgebeeld worden. Op die manier is het handiger om de positie van een zonnecel uit de literatuur op de grafieken van dit hoofdstuk te bepalen.





Figuur 6.7: De optimale  $E_g$  (▲) en  $\eta_{max}$  (●) in functie van het absorptievenster. De horizontale stippellijn en de horizontale volle lijn stellen respectievelijk de optimale  $E_g$  en het maximale rendement voor bij een volledige absorptieband.



Figuur 6.8:  $\eta_{max}$  in functie van de bandgap van het actieve materiaal voor een zonnecel met een enkelvoudige junctie, met het absorptievenster uitgedrukt in een energie-eenheid.

### 6.2.3 Niet-ideaal scenario

Echte fofovoltaïsche cellen zijn uiteraard niet ideaal. Om het maximaal bereikbare rendement te schatten in een niet-ideale situatie veronderstellen we twee scenario's.

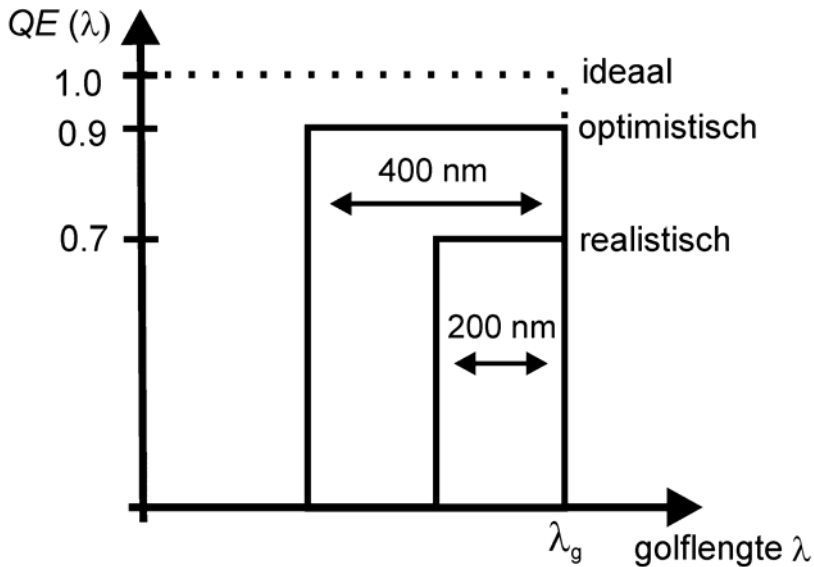


Fig. 6.9: Absorptievensters en quantum efficiëntie  $QE$  voor het ideale, optimistische en realistische scenario.

In het eerste scenario veronderstellen we voor enkele belangrijke parameters realistische waarden, die vandaag de dag met de huidige stand van de technologie reeds bereikt worden in organische zonnecellen. We baseren ons voor deze waarden op de empirische studie die we uitgevoerd hebben in hoofdstuk 5. We veronderstellen een rechthoekig absorptievenster van 200 nm (figuur 6.9), een quantum efficiëntie  $QE$  van 70 %, een vultactor  $FF$  van 60 %, en een spanningsfactor  $f$ :

$$f = \frac{q \cdot V_{oc}}{E_g} \quad (6.4)$$

van 60 %, met  $V_{oc}$  de openklemspanning. Met deze waarden zakt de theoretische maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  van 48,7 % naar 6,4 %. Door realistische waarden voor deze parameters te beschouwen, brengen we allerhande niet-idealiteiten in rekening, bijvoorbeeld recombinatie en beperkte absorptie.

	$\eta$ (%)	$QE$ (%)	$f$ (%)	$FF$ (%)
<b>Kristallijn Si</b>	24,7	97	63	83
<b>GaAs</b>	25,1	91	71	87
<b>CIGS</b>	18,4	90	56	77
<b>CdTe</b>	16,5	83	58	76
<b>Amorf Si</b>	9,5	79	51	63
<b>Dye cel</b>	10,4	70	50	65
<b>Organisch</b>	4,9	70	60	63
<b>Ideaal</b>		100	100	100
<b>Optimistisch</b>		90	70	70
<b>Realistisch</b>		70	60	60

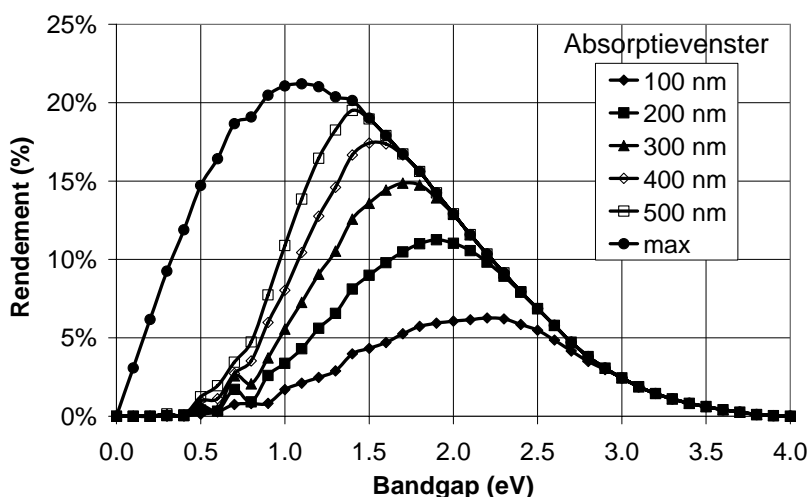
Tabel 6.1: De karakteristieken van enkele record zonnecellen en van de beschouwde scenario's [18].

In het tweede scenario beschouwen we “optimistische waarden”, waarvan het echter geloofwaardig is dat deze zullen bereikt worden in de toekomst. We baseren ons daartoe enerzijds op huidige waarden voor niet-organische cellen (zie voorbeelden in tabel 6.1), en op de beste waarden die voor sommige organische cellen reeds gehaald worden (zie hoofdstuk 5). Het onderzoek naar organische zonnecellen staat nu eenmaal nog maar in z'n kinderschoenen, en het is het pas de laatste jaren dat er een sterk groeiende interesse is ontstaan voor onderzoek naar dit type zonnecellen. Daarom gaan we ervan uit dat er nog groei mogelijk is voor de karakteristieken die vandaag behaald worden bij organische cellen. Voor dit optimistisch scenario (of beter: “geloofwaardig toekomstig scenario”) veronderstellen we een quantum efficiëntie  $QE$  van 90 %. Voor de spanningsfactor  $f$  veronderstellen we een waarde van 70 %. Gelet op structuur van een bulk heterojunctie (een mengsel van een  $p$ - en  $n$ -type materiaal) is een hogere vulfactor  $FF$  dan 70 % niet te verwachten, en we beschouwen deze waarde dan ook als de

limiet in ons optimistisch scenario. Deze veronderstellingen leiden tot figuur 6.10. Verder beschouwen we in dit scenario een (rechthoekig) absorptievenster van 400 nm. Met al deze beperkingen wordt een maximaal rendement van 17,4 % in de toekomst haalbaar (figuur 6.10). Merk op dat in dit laatste scenario een bandgap van 1,5 eV voldoende laag is.

Scenario	$\eta_{max}$	$E_{g, \text{ideaal}}$
<b>Ideaal</b>	48,7%	1.1 eV
<b>Huidig - Realistisch</b>	6,4 %	1.9 eV
<b>Toekomst - Optimistisch</b>	17,4 %	1.5 eV

Tabel 6.2: De theoretisch maximale efficiëntie en de optimale bandgap voor een enkelvoudige junctie die bestaat uit één actief materiaal.

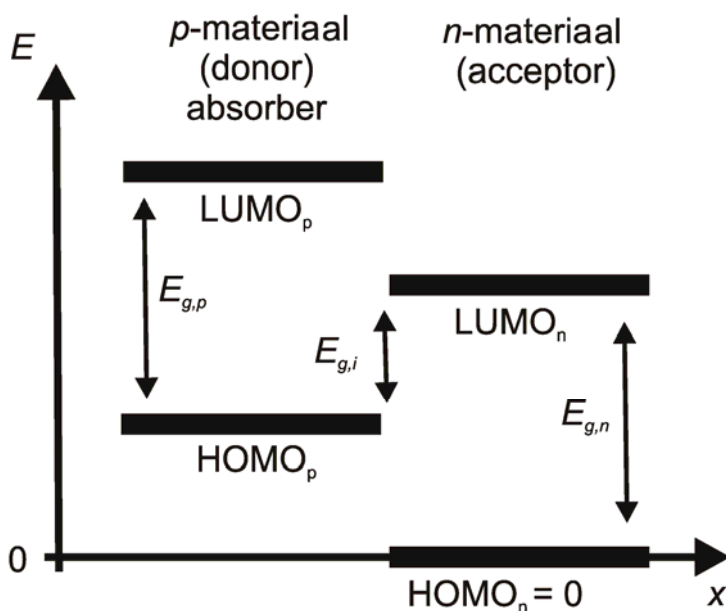


Figuur 6.10: Het theoretisch maximale rendement  $\eta_{max}$  in functie van de bandgap van het actieve materiaal voor een zonnecel met  $QE = 90\%$ ,  $FF = 70\%$  en  $f = 70\%$ . De curve van het 400 nm – brede absorptievenster correspondeert met het optimistische scenario.

Tabel 6.2 geeft een overzicht van het maximale rendement  $\eta_{max}$  en van de optimale bandgap  $E_g$  voor een eenvoudige junctie die bestaat uit één actief materiaal.

## 6.3 Twee actieve materialen

### 6.3.1 Inleiding



Figuur 6.11: Het schematische energie banddiagram van een bulk heterojunctie organische zonnecel met definitie van donor- en acceptormateriaal, absorber, HOMO en LUMO energieniveaus, en de bandgaps. De HOMO van de  $n$ -type component werd als referentie gekozen ( $HOMO_n = 0$  eV).

Voorgaande berekeningen gelden voor een zonnecel met één actief materiaal met een bandgap  $E_g$  (bvb. een eenvoudige anorganische zonnecel). Echter, het actieve materiaal in een bulk heterojunctie organische zonnecel bestaat niet uit één

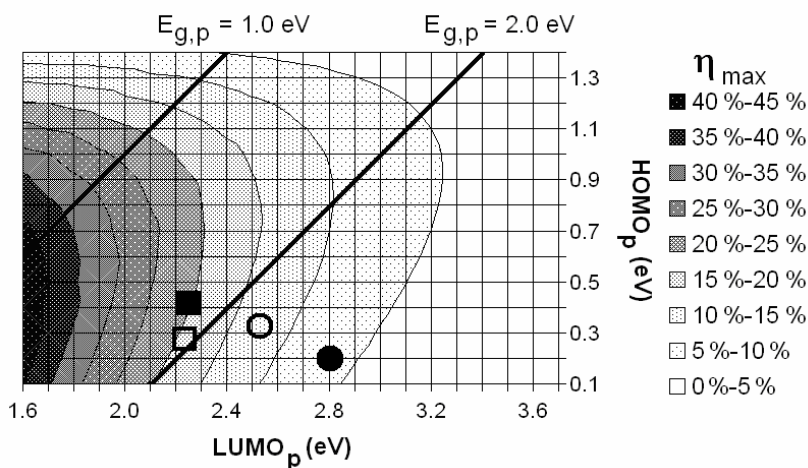
materiaal, maar uit een door elkaar lopend netwerk van een  $n$ -type (elektron acceptor, bvb. een fullereen afgeleide) en een  $p$ -type (elektron donor, bvb. een geconjugeerd polymeer), gesandwiched tussen twee elektrodes met verschillende werkfunctie (zie hoofdstuk 2). Het schematische energie banddiagram van deze configuratie vindt u in figuur 6.11.

### 6.3.2 Eén absorber, geïdealiseerd scenario

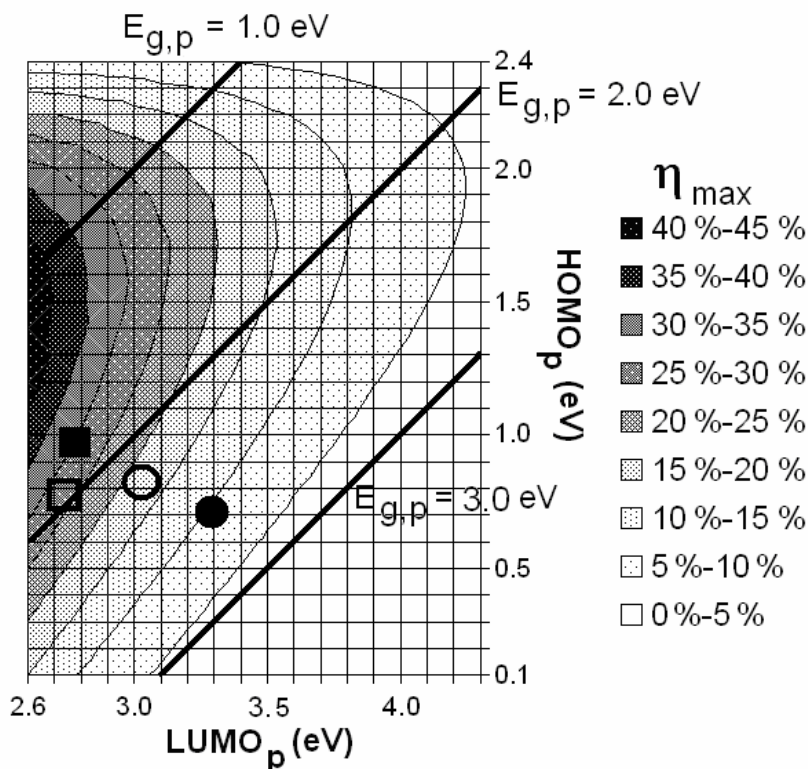
We maken de volgende veronderstellingen voor onze simulatie: (i) slechts één van de twee materialen absorbeert licht. Dit is (bij benadering) de gebruikelijke situatie voor organische zonnecellen. Meestal is dit de  $p$ -type component, en we zullen de simulatie dan ook uitvoeren voor een absorberend  $p$ -type materiaal. We merken overigens reeds op dat het meest gebruikte  $n$ -type materiaal (PCBM) geen goede absorber is (figuur 6.4). In het andere geval, wanneer het  $n$ -type materiaal al het licht absorbeert, en het  $p$ -type niet, blijven onderstaande resultaten geldig door eenvoudige permutatie van  $n$  en  $p$ . We veronderstellen opnieuw dat (ii) elk foton met een energie  $h\nu$  groter dan de bandgap  $E_{g,absorber}$  ( $=E_{g,p}$ ) wordt geabsorbeerd, met de bandgap gedefinieerd als het verschil tussen de LUMO en de HOMO van het absorberende materiaal. Opnieuw (iii) wordt geen enkel foton met een energie  $h\nu$  lager dan de bandgap  $E_{g,absorber}$  geabsorbeerd. Het verschil tussen de HOMO van de donor, en de LUMO van de acceptor wordt als de thermodynamische limiet beschouwd voor de nuttige energie (zie hoofdstuk 5). Deze waarde wordt de interface bandgap  $E_{g,i}$  genoemd. We veronderstellen dat (iv) elk geabsorbeerd foton aanleiding geeft tot een nuttige energie  $E_{g,i}$ . Met deze veronderstellingen wordt de maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  gegeven door:

$$\eta_{max} = \frac{E_{g,i} \int_{E_{g,absorber}}^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE} \quad (6.5)$$

Het rendement stijgt lineair met de interface bandgap  $E_{g,i}$ . De HOMO van de  $n$ -type component kiezen we als referentie ( $\text{HOMO}_n = 0 \text{ eV}$ ), en omwille van energetische redenen geldt:  $\text{HOMO}_n < \text{HOMO}_p < \text{LUMO}_n < \text{LUMO}_p$  (figuur 6.11). In dit ideale scenario wordt de openklemspanning  $V_{oc}$  gegeven door  $E_{g,i}/q$ ; de vulfactor  $FF$  is opnieuw 100 %, net zoals de quantum efficiëntie  $QE$  voor golflengtes kleiner dan de cut-off golflengte  $\lambda_g$ . Vergelijk formule (6.5) met (6.2), en merk op dat het enige verschil de nuttige energie is, die nu niet  $E_{g,absorber}$  maar  $E_{g,i}$  is. Omwille van de hierboven vermelde energetische reden zal de maximale efficiëntie in dit twee-materialen systeem niet hoger kunnen zijn dan in het één-materiaal systeem.



Figuur 6.12: Het maximale rendement  $\eta_{max}$  in het ideale scenario in functie van de LUMO en de HOMO van het  $p$ -type materiaal voor de situatie waar het  $p$ -type materiaal het licht absorbeert, en het  $n$ -type een bandgap heeft van 1.5 eV (bijvoorbeeld PCBM). De HOMO van het  $n$ -materiaal werd als referentie gekozen ( $\text{HOMO}_n = 0 \text{ eV}$ ). De rechte lijnen duiden aan waar het  $p$ -materiaal een bandgap heeft van 1 eV en 2 eV. De positie van organische zonnecellen met PTV (■), P3HT (□), MEH-PPV (○) en MDMO-PPV (●) als  $p$ -materiaal en PCBM als  $n$ -materiaal is aangeduid.



Figuur 6.13: Het maximale rendement  $\eta_{max}$  in het ideale scenario in functie van de LUMO en de HOMO van het  $p$ -type materiaal voor de situatie waar het  $p$ -type materiaal het licht absorbeert, en het  $n$ -type een bandgap heeft van 2.5 eV (bijvoorbeeld PCNEPV). De HOMO van het  $n$ -materiaal werd als referentie gekozen ( $HOMO_n = 0$  eV). De rechte lijnen duiden aan waar het  $p$ -materiaal een bandgap heeft van 1 eV, 2 eV en 3 eV. De positie van organische zonnecellen met PTV (■), P3HT (□), MEH-PPV (○) en MDMO-PPV (●) als  $p$ -materiaal en PCNEPV als  $n$ -materiaal is aangeduid.

Het resultaat van de berekeningen is te vinden in figuur 6.12 en 6.13 voor de situatie waar het  $p$ -type materiaal het invallende licht absorbeert, en het  $n$ -type een bandgap heeft van respectievelijk 1,5 eV (bijvoorbeeld het vaak gebruikte, van



fullereen afgeleide PCBM) en 2,5 eV (bijvoorbeeld PCNEPV). Rechte lijnen duiden aan waar het *p*-materiaal een bandgap heeft van 1 eV, 2 eV en 3 eV.

Merk op dat de efficiëntie daalt wanneer LUMO<sub>p</sub> stijgt (m.a.w. wanneer de bandgap van het absorberende materiaal stijgt). Dit was te verwachten, want hoe groter de bandgap van het absorberende materiaal, hoe minder fotonen geabsorbeerd worden, en dus hoe lager de uitgangsstroom. De uitgangsspanning verandert niet, omdat de interface bandgap  $E_{g,i}$  niet wijzigt door enkel LUMO<sub>p</sub> te variëren. Het resultaat is een lagere efficiëntie bij stijgende LUMO<sub>p</sub>. Verder hoort bij elke LUMO<sub>p</sub> een optimum voor HOMO<sub>p</sub>, namelijk het compromis tussen de grootte van de interface bandgap (die de spanning bepaalt), en de absorber bandgap (die de stroom bepaalt).

Wanneer we een volledig absorptievenster beschouwen is de optimale bandgap van de absorber opnieuw 1.1 eV, zoals in de situatie met slechts één actief materiaal. Het hoogste rendement wordt bereikt wanneer de LUMO van het *n*-materiaal zo dicht mogelijk gelegen is bij de LUMO van het *p*-materiaal. Dit was uiteraard te verwachten, omdat het verschil tussen de LUMO's correspondeert met een energieverlies van het geabsorbeerde foton. De positie van de organische zonnecellen [19] [20] met PTV, P3HT, MEH-PPV en MDMO-PPV als *p*-materiaal en respectievelijk PCBM and PCNEPV als *n*-materiaal is aangeduid in figuur 6.12 en 6.13. In de limiet, wanneer  $E_{g,absorber} = E_{g,i}$ , wordt dezelfde maximale efficiëntie van 48,7 % bereikt.

Alvorens verder te gaan, maken we eerst een zijsprongetje, en bestuderen we de situatie voor twee absorbers.

### **6.3.3 Twee absorbers**

In alle bestudeerde organische zonnecellen uit hoofdstuk 5, absorbeert voornamelijk het *p*-type het invallende licht. De bijdrage van het licht dat door het *n*-type wordt geabsorbeerd tot het uitgangsvermogen is vaak te verwaarlozen. Het *n*-type

materiaal doet dienst als elektron acceptor, om de excitonen te dissociëren in vrije elektron-gat paren. Er is dus slechts één absorber in een organische zonnecel, nl. het  $p$ -type (de elektron donor). Fundamenteel is er echter geen reden waarom in een zonnecel het  $n$ -type niet voor lichtabsorptie zou kunnen zorgen, en het  $p$ -type voor de dissociatie van de excitonen. Het  $p$ -type doet dan dienst als “gatenacceptor”, wat mogelijk is omdat de  $\text{HOMO}_p$  op een hoger energieniveau ligt dan  $\text{HOMO}_n$ . Zo’n zonnecel produceren vereist “enkel” het vinden van de juiste materialen met de juiste eigenschappen.

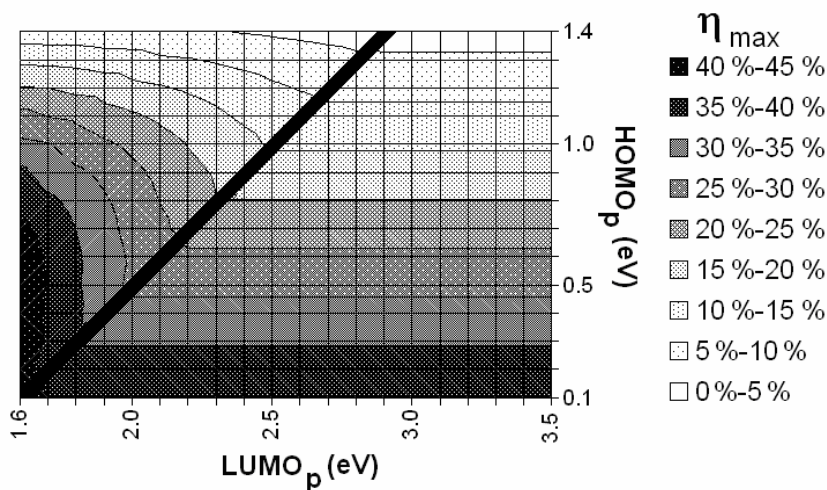
Er is ook geen enkele reden waarom in een organische cel niet beide materialen dienst kunnen doen als absorber, en waarbij dus het  $p$ -type “gatenacceptor” en “elektronendonor” is, en het  $n$ -type “gatendonor” en “elektronenacceptor”.

We bestuderen of het rendement van een organische zonnecel kan verbeterd worden door ook het tweede materiaal te laten bijdragen tot de absorptie. We beschouwen dus de situatie waarbij niet één, maar beide materialen, dus zowel het  $n$ - als het  $p$ -type, licht absorberen. In dit geval worden alle fotonen met een energie groter dan  $E_{g,n}$  of  $E_{g,p}$  geabsorbeerd. Elk geabsorbeerd foton leidt in het ideale scenario nog steeds tot een nuttige energie  $E_{g,i}$ . De maximale efficiëntie  $\eta_{\max}$  wordt dan ook gegeven door:

$$\eta_{\max} = \frac{E_{g,i} \int_{\min(E_{g,p}; E_{g,n})}^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE} \quad (6.6)$$

Er zijn twee gebieden aanwezig in de grafiek waarbij we  $E_{g,n}$  constant veronderstellen (zie figuur 6.14). In het gebied waar  $E_{g,p}$  kleiner is dan  $E_{g,n}$ , is het rendement hetzelfde als in de situatie waar slechts één materiaal fotonen absorbeert (vergelijk met figuur 6.12). In het gebied waar  $E_{g,n}$  de kleinste bandgap is,

is nu de efficiëntie hoger, omdat het  $n$ -materiaal fotonen absorbeert die het  $p$ -materiaal niet kon absorberen.



Figuur 6.14: Het maximale rendement  $\eta_{\max}$  in het ideale scenario in functie van de LUMO en de HOMO van het  $p$ -type materiaal voor de situatie waar zowel het  $p$ -type als het  $n$ -type materiaal licht absorberen. De  $n$ -type component heeft een bandgap van 1,5 eV (bijvoorbeeld PCBM). De HOMO van het  $n$ -materiaal werd als referentie gekozen ( $\text{HOMO}_n = 0$  eV). De rechte lijn duidt aan waar de bandgap van het  $p$ - en  $n$ -materiaal dezelfde zijn, nl. 1,5 eV.

Belangrijk om op te merken is dat de hoogst mogelijke efficiëntie niet kan verbeterd worden door van het tweede materiaal ook een absorber te maken. De maximale efficiëntie wordt nog steeds bereikt wanneer enerzijds de LUMO's (of HOMO's) van beide materialen zo dicht mogelijk bij elkaar liggen, en wanneer anderzijds de interface bandgap gelijk is aan de optimale bandgap van 1,1 eV (wat dus impliceert dat de bandgap van één van de absorbers in de limiet ook 1,1 eV bedraagt). Samengevat, wanneer beide materialen licht absorberen, is de maximaal bereikbare efficiëntie dezelfde als in het geval waarbij slechts één materiaal absorbeert, maar hogere

rendementen worden bereikt voor materialen met niet-optimale energieniveaus. In de limiet kan dus opnieuw een maximaal rendement van 48,7 % bereikt worden.

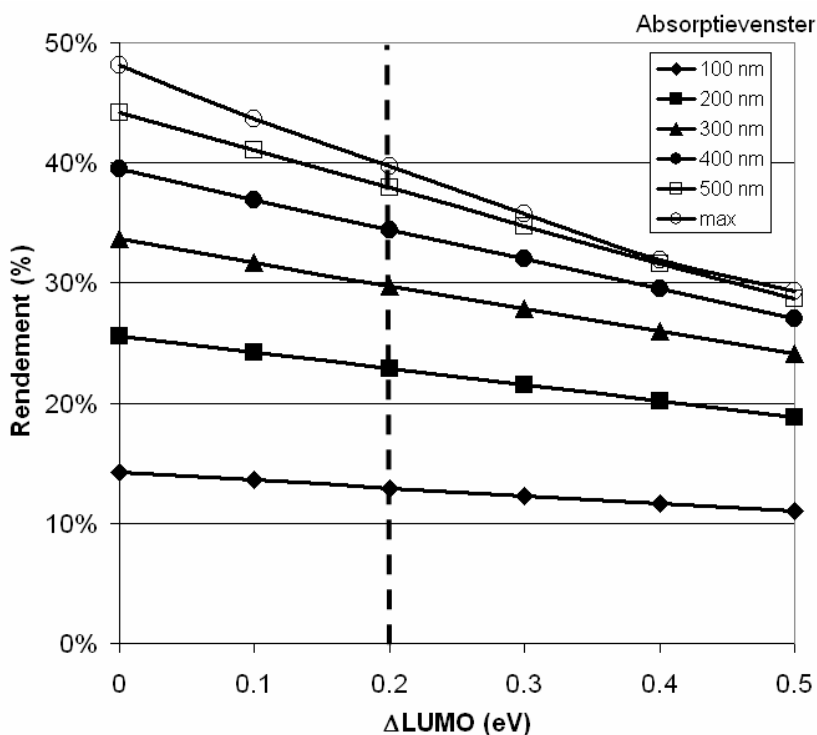
Voor het vervolg van dit hoofdstuk beschouwen we opnieuw slechts één absorber.

### **6.3.4 Eén absorber, niet-geïdealiseerd scenario**

Na het zijsprongetje met twee absorbers, keren we terug naar de situatie met één absorber (het *p*-type), maar voor een minder geïdealiseerde situatie.

In organische bulk heterojunctie zonnecellen leidt lichtabsorptie niet onmiddellijk tot vrije ladingsdragers; eerst wordt een exciton gecreëerd dat moet gedissocieerd worden. In de vorige situaties werd het hoogste rendement bereikt wanneer de LUMO van het *p*-materiaal zo dicht mogelijk gelegen was bij de LUMO van het *n*-materiaal. Echter, een noodzakelijke voorwaarde voor efficiënte exciton dissociatie is dat het verschil tussen de LUMO's van de donor en acceptor groter is dan de exciton bindingsenergie. Zonder een voldoende groot energieverval tussen de LUMO's van beide materialen kan een organische zonnecel geen stroom leveren. De waarde van de exciton bindingsenergie in verschillende materialen is vaak onderwerp van discussie; waarden tussen 0,1 eV en 2 eV worden gepubliceerd [21]. Het surplus bovenop dit noodzakelijke minimum voor het LUMO-verschil correspondeert met een energieverlies.

Figuur 6.15 toont hoe de optimale efficiëntie zakt voor hogere LUMO-verschillen tussen donor en acceptor, voor verschillende absorptievensters. Bij een volledig absorptievenster leidt elk bijkomend verschil van 0,1 eV tussen de LUMO's ongeveer tot een relatief verlies van 10 % van het maximaal bereikbare rendement.



Figuur 6.15: Het maximale rendement  $\eta_{max}$  in het ideale scenario voor verschillende absorptievensters in functie van het verschil tussen de LUMO's van het *p*- en *n*-materiaal, noodzakelijk voor exciton dissociatie. De stippellijn geeft de empirische drempel van 0,2 eV aan.

We veronderstellen dat voor een organische zonnecel een verschil van 0,2 eV tussen de LUMO-energieniveaus van donor en acceptor noodzakelijk is. Deze waarde hebben we in hoofdstuk 5 vooropgesteld als een empirische drempel, noodzakelijk voor exciton dissociatie [22]. Enkel omwille van het noodzakelijke energieverval tussen de LUMO's, zakt het bereikbare rendement in het ideale scenario van 48,7 % voor een cel met één actief materiaal (bvb. een anorganische zonnecel) tot 39,7 % voor de organische bulk heterojunctie zonnecel (figuur 6.15). Dit betekent dat organische zonnecellen onmiddellijk 18 % relatief verliezen in vergelijking met hun anorganische

tegenhangers, louter en alleen omwille van de moeilijke exciton dissociatie.

Merk op dat elk LUMO-verschil dat groter is dan noodzakelijk om de gevormde excitonen te splitsen, een groot energieverlies met zich meebrengt. Op de figuur 6.15 is bijvoorbeeld duidelijk te zien dat bij een volledig absorptievenster het maximale rendement in het ideale scenario met een kwart vermindert als er een extra overbodig LUMO-verschil is van 0,3 eV (dus 0,5 eV in plaats van de noodzakelijke 0,2 eV).

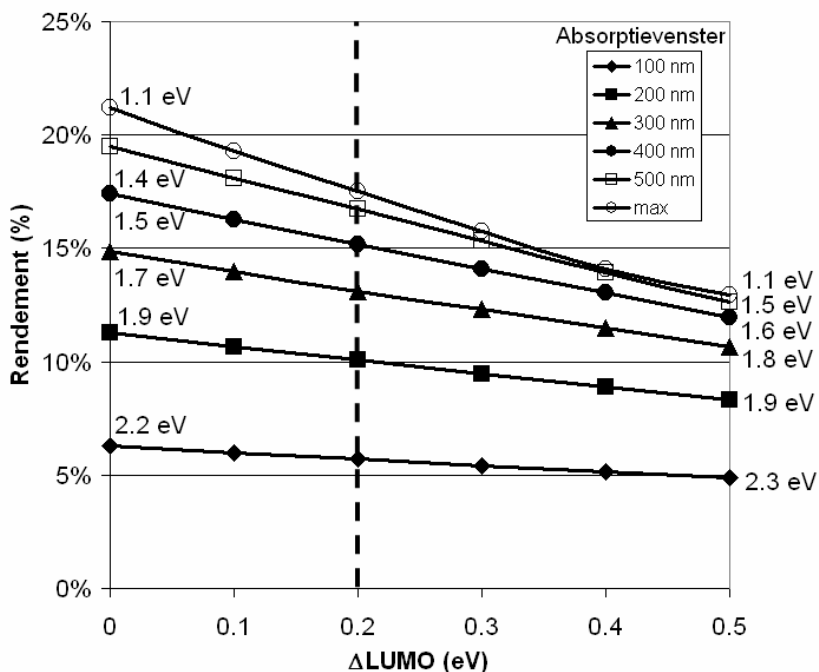
Zonnecellen gedragen zich uiteraard niet ideaal, en daarom beschouwen we opnieuw twee verschillende scenario's. De spanningsfactor  $f$  wordt nu gedefinieerd als:

$$f = \frac{q \cdot V_{oc}}{E_{g,i}} \quad (6.7)$$

We brengen nu ook het noodzakelijk verschil van 0,2 eV tussen de LUMO-energieniveaus in rekening. In het eerste scenario beschouwen we opnieuw dezelfde realistische, huidige waarden, namelijk een absorptievenster van 200 nm,  $QE = 70 \%$ ,  $FF = 60 \%$  en  $f = 60 \%$ . Een maximaal bereikbaar rendement van 5,8 % voor organische bulk heterojunctie zonnecellen wordt mogelijk met deze waarden. Dit rendement ligt dicht in de buurt van het huidige maximum van 5 % voor organische cellen. In het optimistische scenario, met toekomstige waarden (dus een absorptievenster van 400 nm,  $QE = 90 \%$ ,  $FF = 70 \%$  en  $f = 70 \%$ ) wordt een maximale efficiëntie van 15,2 % bereikt, opnieuw met een optimale bandgap van 1,5 eV voor het absorberende materiaal (zie tabel 6.3).

Figuur 6.16 toont hoe de efficiëntie daalt voor hogere LUMO-verschillen in het optimistische scenario. Er is duidelijk te zien welk energieverlies een groter dan noodzakelijk LUMO-verschil met zich meebrengt. De ideale bandgap van de absorber voor elk absorptievenster is aangegeven voor geen LUMO-verschil, en voor een LUMO-verschil van 0,5 eV. Merk op dat de ideale

bandgap kan variëren met het verschil in LUMO's. Bijvoorbeeld, tot een verschil van 0,1 eV tussen de LUMO's bedraagt de optimale bandgap van het absorberende materiaal 1,5 eV voor een absorptievenster van 400 nm. Voor een LUMO-verschil van 0,2 eV of meer, stijgt de optimale bandgap lichtjes tot 1,6 eV.



Figuur 6.16: Het rendement  $\eta_{max}$  in het optimistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van het verschil tussen de LUMO's van het *p*- en *n*-materiaal, noodzakelijk voor exciton dissociatie. De ideale bandgap van de absorber is voor elk absorptievenster aangegeven voor een LUMO-verschil van 0 eV en 0,5 eV. De stippellijn geeft de empirische drempel van 0,2 eV aan.

Het resultaat dat een rendement van 15,2 % in het bereik ligt, wijst erop dat organische zonnecellen de mogelijkheid hebben om hun efficiëntie sterk te verbeteren, wat een absolute

noodzaak is voor toekomstige commerciële toepassingen. Echter, men dient de focus te leggen op het ontwikkelen van materiaalcombinaties waarbij het LUMO-verschil tussen donor en acceptor zo klein mogelijk is, maar toch nog voldoende om de excitonen te splitsen. Een overzicht van de mogelijke efficiënties en de optimale bandgaps voor de verschillende scenario's is te vinden in tabel 6.3.

	<b>Enkelvoudige junctie</b>	
	$\eta_{max}$ (%)	$E_g$ (eV)
<b>Eén actief materiaal</b>		
Ideaal scenario	48,7	1,1
Huidig: realistisch scenario	6,4	1,9
Toekomst: optimistisch scenario	17,4	1,5
<b>Twee actieve materialen</b>		
Ideaal scenario	39,7	1,1
Huidig: realistisch scenario	5,8	1,9
Toekomst: optimistisch scenario	15,2	1,6

Tabel 6.3: De maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  voor het ideale, realistische en optimistische scenario voor een enkelvoudige zonnecel. Ook de optimale bandgap van de absorber is aangegeven. Voor de situatie met twee actieve materialen werd een LUMO-verschil van 0,2 eV tussen donor en acceptor beschouwd.

## 6.4 Case studies

We bekijken nu bovenstaande berekeningen voor enkele specifieke materiaalcombinaties voor organische zonnecellen. Meer bepaald bestuderen we de invloed van de energieniveaus op het rendement voor een P3HT:PCBM-cel en een MEH-PPV:PV-cel. We berekenen voor deze cellen de bovenlimiet voor het rendement, en maken realistische veronderstellingen voor haalbare efficiënties. Uit deze berekeningen bepalen we welke aanpassingen bij welke materialen tot de meeste rendementswinst leiden.



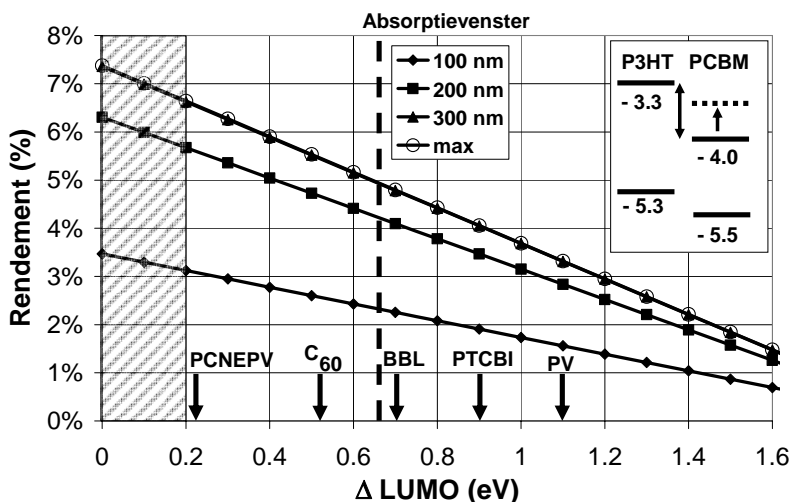
### 6.4.1 P3HT:PCBM

Het hoogste rendement voor een organische cel bedraagt momenteel 4,9 %, en wordt behaald in een zonnecel met de materiaalcombinatie P3HT:PCBM [7]. De hoogste efficiëntie die kan behaald worden met deze materiaalcombinatie is volgens het ideale scenario 19,6 %, voor een absorptievenster van 300 nm. Voor smallere absorptievensters van bijvoorbeeld 200 nm en 100 nm bedraagt de maximaal bereikbare efficiëntie respectievelijk 16,8 % en 9,2 %. Beschouwen we opnieuw onze niet-ideale scenario's, dan bekomen we een rendement van 4,2 % voor het realistische, huidige scenario, en 8,6 % voor het optimistische, toekomstige scenario. Merk op dat voor P3HT:PCBM, het realistische scenario een onderschatting is van de werkelijkheid, waar 4,9 % wordt behaald. Dit komt voornamelijk omdat het absorptievenster bij deze recordcel breder is dan de veronderstelde 200 nm in het realistische scenario, namelijk bijna 300 nm [23] (voor de meeste organische materiaalcombinaties is 200 nm wel een realistische breedte voor het absorptievenster). Voor een absorptievenster van 300 nm leidt de berekening tot een rendement van 5 %, d.i. de waarde die in deze recordcel wordt behaald (figuur 6.17).

Bekijken we de energieniveaus van de donor P3HT en acceptor PCBM (inzet in figuur 6.17), dan merken we dat er een groot verschil is tussen de LUMO's van donor en acceptor, namelijk 0,7 eV, veel meer dan de 0,2 eV die we slechts nodig achten voor excitondissociatie. Zoals reeds eerder vermeld, gaat veel nuttige energie door dit suboptimale LUMO-verschil verloren.

Veronderstel nu dat, door chemisch tunen van PCBM, we het LUMO-energieniveau van PCBM verhogen, zodat het LUMO-verschil kleiner wordt, de interface bandgap  $E_{g,i}$  groter wordt, en er dus minder energie verloren gaat (zie figuur 6.17). De positie van de beschouwde P3HT:PCBM cel is in de figuur met een onderbroken lijn aangeduid. Het LUMO-verschil telkens met 0,1 eV verminderen leidt ongeveer tot een derde absoluut percent winst in rendement voor de beschouwde P3HT:PCBM cel. Door de positie van het LUMO-energieniveau te optimaliseren, kan

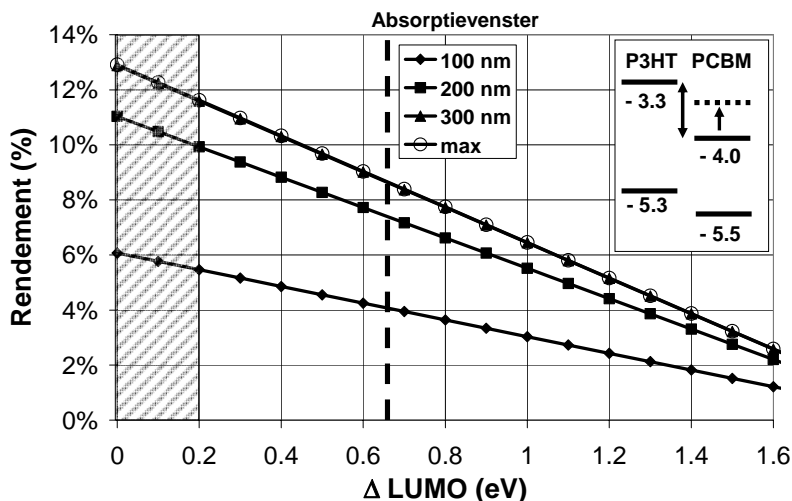
een relatieve rendementswinst van 38 % bereikt worden. In het realistische scenario leidt dit tot een efficiëntie van 5,7 % door het verhogen van de LUMO, zodat er slechts een verschil van 0,2 eV met de LUMO van P3HT is. Beschouwen we een absorptievenster van 300 nm of meer, wat het geval is in deze recordcel, dan wordt 6,6 % mogelijk.



Figuur 6.17: Het rendement in het realistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van het verschil tussen de LUMO's van het *p*- en *n*-materiaal. De onderbroken lijn duidt de P3HT:PCBM cel aan. De waarden van de energieniveaus zijn gegeven in de inzet. In het gearceerde gebied is geen excitondissociatie meer mogelijk wegens een te klein LUMO-verschil. Ter illustratie zijn de posities aangeduid van andere materialen die als elektronenacceptor in een P3HT bulk heterojunctie zonnecel kunnen gebruikt worden.

Als voorbeeld zijn in figuur 6.17 de posities aangeduid van de energieniveaus voor andere materialen, die als elektronenacceptor kunnen gebruikt worden in een P3HT bulk heterojunctie. Echter, hieruit mag niet het besluit getrokken worden dat bijvoorbeeld

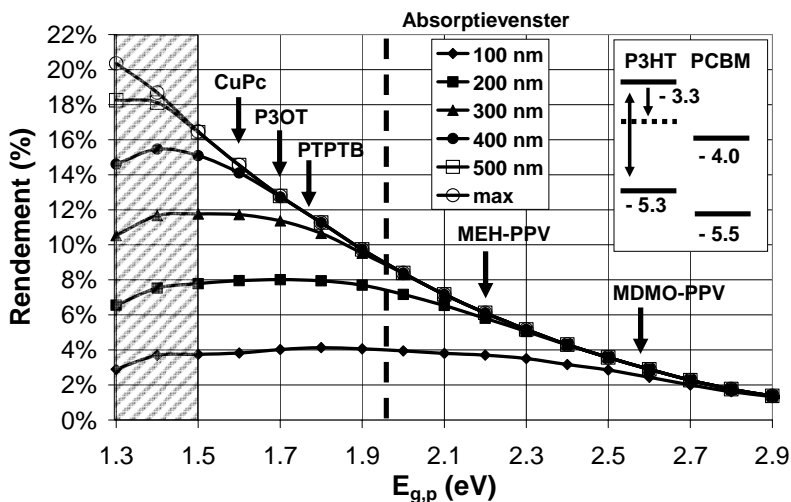
C<sub>60</sub> een betere elektronacceptor zou zijn dan PCBM, want in onze berekeningen houden we enkel rekening met de positie van de energieniveaus, en niet met andere belangrijke materiaaleigenschappen, zoals bijvoorbeeld de morfologie en de mobiliteit van ladingsdragers.



Figuur 6.18: Het rendement in het optimistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van het verschil tussen de LUMO's van het *p*- en *n*-materiaal. De onderbroken lijn duidt de P3HT:PCBM cel aan. De waarden van de energieniveaus zijn gegeven in de inzet. In het gearceerde gebied is geen excitondissociatie meer mogelijk wegens een te klein LUMO-verschil.

In het optimistische scenario (figuur 6.18) stijgt de efficiëntie van 8,6 % met PCBM als acceptor tot 11,6 % voor een acceptor waar de LUMO geoptimaliseerd is (zijnde, een energieverschil van 0,2 eV met de LUMO van P3HT). Merk op dat het absorptievenster vergroten van 200 nm tot 300 nm, of zelfs hoger, een relatieve rendementswinst van “maar” 16 % oplevert. De belangrijkste conclusie is dat er meer rendementswinst kan behaald worden door het optimaliseren van de LUMO van de acceptor, dan door het verbreden van het absorptievenster.

In plaats van de LUMO van PCBM te verhogen om minder energie te verliezen door het grote LUMO-verschil, kunnen we natuurlijk ook de LUMO van P3HT verlagen. Als we P3HT vervangen door een donor met een lagere LUMO, verkleint de bandgap  $E_{g,p}$  van het absorberende materiaal, waardoor er meer fotonen uit het zonnenspectrum geabsorbeerd worden. Echter, door de bandgap  $E_{g,p}$  te verlagen, wordt ook de interface bandgap  $E_{g,i}$  kleiner, wat aanleiding geeft tot een lagere nuttige energie per foton. De optimum bandgap is dus een compromis tussen fotonabsorptie (stroom) en nuttige energie per foton (spanning) (figuur 6.19).



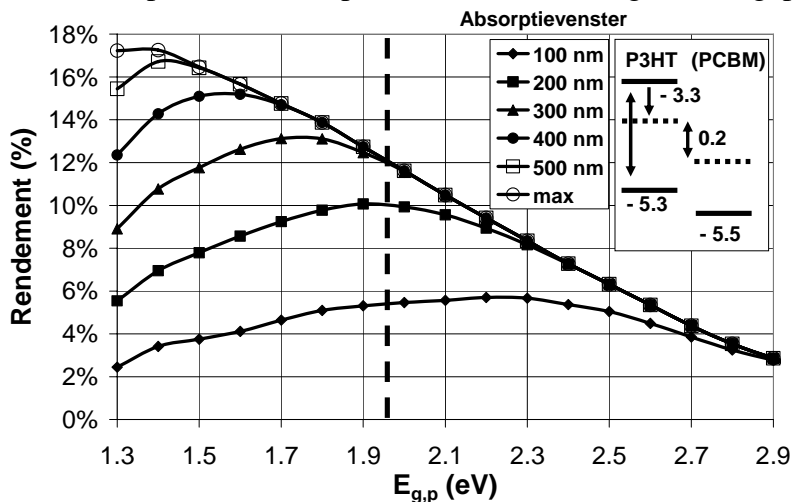
Figuur 6.19: Het rendement in het optimistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van de bandgap  $E_{g,p}$  van de donor. De onderbroken lijn duidt de P3HT:PCBM cel aan. De waarden van de energieniveaus zijn gegeven in de inzet. In het gearceerde gebied is geen excitondissociatie meer mogelijk, wegens een te klein LUMO-verschil. Ter illustratie zijn de posities aangeduid van andere donoren die met PCBM als acceptor kunnen gebruikt worden in een P3HT bulk heterojunctie zonnecel.

Met een volledig absorptievenster kan het rendement voor de bestudeerde recordcel toenemen van 5 % tot 9,4 % door de bandgap van de donor te verlagen, en met PCBM als acceptor. Echter, in het realistische scenario kan de efficiëntie amper verhoogd worden door het wijzigen van de LUMO van de donor. De reden is het smalle absorptievenster van 200 nm in dit scenario. Met andere woorden, het verlagen van de bandgap, zonder een voldoende breed absorptievenster, heeft geen zin. Dit is ook duidelijk uit figuur 6.19, waar ook in het optimistische scenario weinig rendementswinst kan gemaakt worden door de bandgap te wijzigen bij absorptievensters van minder dan 200 nm breed. In het optimistische scenario, dus met een 400 nm breed absorptievenster, wordt een rendementstoename van 8,4 % naar 15,1 % voorspeld door het verlagen van de donorbandgap  $E_{g,p}$  naar 1,5 eV. Als voorbeeld zijn in figuur 6.19 de posities aangeduid van de energieniveaus voor andere materialen, die als elektrondonor kunnen gebruikt worden in een bulk heterojunctie met PCBM als acceptor.

We combineren nu het effect van het veranderen van de bandgap van de absorber en van het LUMO-verschil van de “P3HT:PCBM cel”. We variëren de bandgap van de donor, maar we houden tegelijkertijd het verschil tussen de LUMO's van donor en acceptor constant op de (optimale) empirische drempel van 0,2 eV (figuur 6.20). Als we deze variaties uitvoeren zijn de materialen uiteraard niet meer P3HT en PCBM. Merk op dat voor een absorptievenster van 200 nm, de bandgap reeds optimaal was voor de huidige P3HT:PCBM-combinatie. Enkel wanneer er een breder absorptievenster is, leidt een bandgapverlaging tot een toename in rendement.

In het realistische scenario kan de efficiëntie opnieuw nauwelijks verhoogd worden, omdat voor een absorptievenster van 200 nm de bandgap reeds ideaal was. Een breder absorptievenster (bvb. 300 nm) leidt reeds tot een aanzienlijke rendementstoename, namelijk tot 7,5 %. De ideale bandgap wordt kleiner (namelijk 1,7 à 1,8 eV). Een volledig absorptievenster uiteindelijk leidt tot een rendement van 9,9 % bij een ideale bandgap van 1,4 eV. Dezelfde conclusies zijn te

trekken in het optimistische scenario (zie figuur 6.20 voor de waarden): een hogere efficiëntie bij een cel met 0,2 eV LUMO-verschil kan slechts bereikt worden door eerst en vooral een breder absorptievenster, en pas daarna door een lagere bandgap.

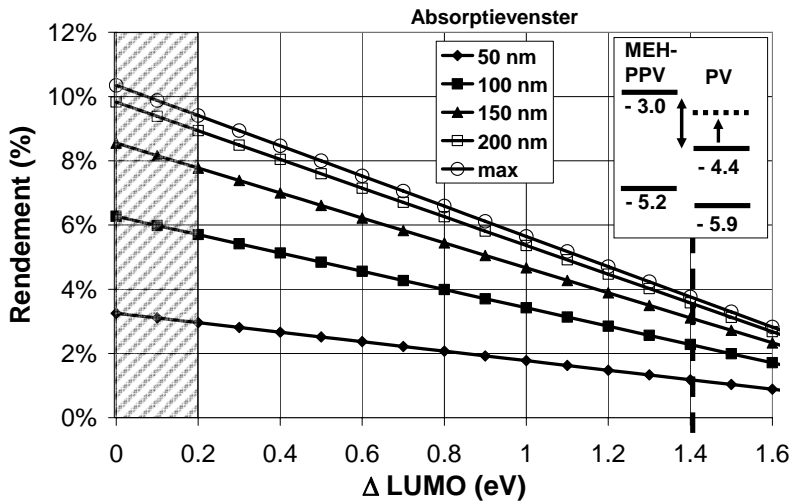


Figuur 6.20: Het rendement in het optimistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van de bandgap  $E_{g,p}$  van de donor, waarbij het LUMO-verschil constant gehouden wordt op de optimale waarde 0,2 eV (zie inzet). De onderbroken lijn duidt een P3HT-cel aan met LUMO-verschil van 0,2 eV.

## 6.4.2 MEH-PPV:PV

We bestuderen nu de veel bestudeerde organische bulk heterojunctie met een grotere donorbandgap  $E_{g,p}$ , nl. de MEH-PPV:PV-zonnecel. Het huidige record voor de efficiëntie van deze cel bedraagt 1,55 % [20]. De hoogste efficiëntie die kan behaald worden met deze materiaalcombinatie is volgens het ideale scenario 8,5 %. Beschouwen we onze niet-ideale scenario's, dan bekomen we een rendement van 2,0 % voor het realistische, huidige scenario, en 3,8 % voor het optimistische, toekomstige scenario. Merk het lage rendement op, zelfs in het optimistische scenario. Een MEH-PPV:PV-cel is dus duidelijk

geen geschikte materiaalcombinatie om goede zonnecellen te produceren.



Figuur 6.21: Het rendement in het optimistische scenario voor verschillende absorptievensters in functie van het verschil tussen de LUMO's van het *p*- en *n*-materiaal. De onderbroken lijn duidt de MEH-PPV:PV cel aan. De waarden van de energieniveaus zijn gegeven in de inzet. In het gearceerde gebied is geen excitondissociatie meer mogelijk, wegens een te klein LUMO-verschil.

De reden is het LUMO-verschil tussen donor en acceptor, en dus het energieverlies, wat veel groter is dan bij bijvoorbeeld de P3HT:PCBM-cel (zie inzet figuur 6.21). Daardoor kan relatief een veel grotere rendementswinst behaald worden door het aanpassen van het LUMO-niveau van de acceptor. Zo stijgt bijvoorbeeld de efficiëntie relatief met 70 % door het LUMO-verschil te verkleinen naar de optimale grootte van 0,2 eV. In het realistische scenario leidt dit tot een efficiëntie van 5,1 % door het verhogen van de LUMO van de acceptor. In het optimistische scenario (figuur 6.21) stijgt de efficiëntie van 3,8 % met PV als acceptor tot 9,4 % voor een acceptor waar de

LUMO geoptimaliseerd is (zijnde, een energieniveau van 0,2 eV lager dan de LUMO van MEH-PPV).

Merk verder op in figuur 6.21 dat een absorptievenster van 200 nm reeds voldoende is voor een (bijna) maximaal rendement. De reden hiervoor is de grotere bandgap van de absorber ( $E_{g,p} = 2,2$  eV). Het gevolg is dat slechts fotonen met een golflengte lager dan 560 nm geabsorbeerd kunnen worden. Daardoor bereikt een groter absorptievenster snel de grens van 300 nm, waar weinig energie meer te rapen valt uit het zonnespectrum (zie hoofdstuk 1). Ook in dit materiaalsysteem kan dus meer rendementswinst behaald worden door het optimaliseren van de LUMO, dan door het verbreden van het absorptievenster.

## **6.5 Conclusies**

In dit hoofdstuk bestudeerden we één van de belangrijkste knelpunten voor de doorbraak van organische zonnecellen: het rendement. We gingen op zoek naar de bovengrens voor het rendement van de enkelvoudige organische cel, niet zozeer om een getal te plakken op deze bovengrens, maar wel om uit deze berekeningen een idee te krijgen hoe de ideale organische zonnecel eruit moet zien. Zo willen we materiaalonderzoekers en -ontwikkelaars een leidraad geven naar het produceren van de ideale materialen.

Eerst werd in een sterk geïdealiseerd scenario vastgesteld dat voor een materiaal met één bandgap de maximale efficiëntie (48,7 %) bereikt werd bij een bandgap van 1,14 eV. We toonden echter aan dat voor organische materialen rekening moet gehouden worden met een beperkt absorptievenster, waardoor de ideale bandgap hogere waarden aanneemt, wat goed nieuws is, vermits de productie van geschikte organische lage-bandgap materialen problemen met zich meebrengt.

Vervolgens stelden we twee niet-ideale scenario's op: een huidig, realistisch scenario, met waarden die vandaag reeds bereikt worden, en een geloofwaardig toekomstig scenario, het



zgn. optimistische scenario. Deze scenario's leidden tot een realistische efficiëntie van 6,4 % bij een bandgap van 1,9 eV, en een geloofwaardig toekomstig rendement van 17,4 % bij een bandgap van 1,5 eV.

Omdat een bulk heterojunctie organische zonnecel niet uit één, maar uit twee actieve materialen bestaat, werden data berekend voor vele HOMO-LUMO-combinaties. Een belangrijke conclusie was dat het hoogste rendement wordt bereikt wanneer de LUMO van het *n*-materiaal zo dicht mogelijk gelegen is bij de LUMO van het *p*-materiaal. We stelden ook vast dat wanneer niet één, maar beide materialen licht absorberen, de maximaal bereikbare efficiëntie dezelfde is als in het geval waarbij slechts één materiaal absorbeert, maar hogere rendementen bereikt worden voor materialen met niet-optimale energieniveaus. Deze resultaten werden gepubliceerd in [24] en [25].

Tenslotte dienden we nog rekening te houden met het obligate LUMO-verschil, nodig voor excitondissociatie, wat onmiddellijk leidde tot een relatief rendementsverlies van 18 %. Alle niet-idealiteiten in beschouwing genomen, leidt uiteindelijk het realistisch en optimistisch scenario respectievelijk tot een rendement van 5,8 % en 15,2 %, bij respectievelijk ideale bandgaps van 1,9 en 1,6 eV. Een overzicht van deze rendementsstudie publiceren we in [26]. De besproken case studies werden gepresenteerd tijdens de 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition [27].

Deze resultaten geven aan dat organische bulk heterojunctie zonnecellen het potentieel hebben om de grens van de 10 % efficiëntie te doorbreken, wat wenselijk is om commercieel door te breken. Dit kan echter enkel gebeuren door het ontwikkelen van geschikte materiaalcombinaties waarbij het LUMO-verschil tussen donor en acceptor zo klein mogelijk is, terwijl er toch nog voldoende excitondissociatie mogelijk blijft.

## 6.6 Referenties

- [1] C.W. Tang, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 63 (1975) 953
- [2] C.W. Tang, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 62 (1975) 2139
- [3] D.L. Morel, A.K. Gosh, T. Feng, E.L. Stogryn, P.E. Purwin, R.F. Shaw, C. Fishman, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 495
- [4] A.K. Gosh, T. Feng, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5982
- [5] C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48 (2) (1986) 183
- [6] National Renewable Energy Laboratory, National Center for Photovoltaics, Best Research Cell Efficiencies
- [7] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 083506
- [8] P. Frère, J. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, J. Org. Chem., 68 (19) (2003) 7254
- [9] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Aleveque, P. Frere, J. Roncali, J. Am. Chem. Soc. 128 (10) (2006) 3459
- [10] Hulström, Bird and Riordan, Solar Cells, 15, 365-391
- [11] W. Shockley, H. Queisser, J. Appl. Phys., 32 (1961) 510
- [12] Semiconductors – Basic Data, 2nd revised edition, O. Madelung (ed.), Springer
- [13] C. Winder, N.S. Sariciftci, J. Mater. Chem., 14 (2004) 1077
- [14] K. L. Chopra and S. R. Das: Thin Film Solar Cells (Plenum Press, New York and London, 1983
- [15] D. Clugston, P. Basore, PC1D Version 5: 32-bit Solar Cell Modeling on Personal Computers. Conference Record, 26nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA, September 1997; 207-210
- [16] S. Adachi, "Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors", Springer (2005)
- [17] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, J. Mater. Res., 19 (2004) 1924
- [18] Solar Cell Efficiency Tables (version 28), Progress in Photovoltaics, 14, p.455, august 2006
- [19] S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.M. Kroon, M.M. Koetse, J. Sweelssen, J.J.A.M. Bastiaansen, H.F.M. Schoo, X. Yang, A. Alexeev, J. Loos, U.S. Schubert, and M.M. Wienk, Chem. Mater., 16 (2004) 2503

- [20] J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, and K. Takahashi, J. Appl. Phys, 96 (2004) 6878
- [21] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, J. Appl. Phys, 93 (2003) 3693
- [22] B. Minnaert, M. Burgelman, European Physical Journal - Applied Physics, Vol. 38 (2), (2007) 111-114
- [23] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 2003, 13, No. 2, February
- [24] J. Poortmans, T. Aernouts, D. Cheyns, H. Gommans, P. Vanlaeke, S. Verlaak, P. Heremans, D. Vanderzande, L. Lutsen, J. Manca, P. Adriaensens, M. Burgelman, B. Minnaert, E. Goovaerts, G. Janssen, A. Aguirre, S. Van Doorslaer. "Organic solar cell strategy and developments in Flanders". Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany. WIP. 2006. 23-28
- [25] B. Minnaert, M. Burgelman, "The upper limit for the efficiency of organic solar cells: will organic photovoltaics be able to compete with traditional solar cells?", 7th FirW PhD Symposium, Gent, Belgium (2006)
- [26] B. Minnaert, M. Burgelman, "Efficiency potential of organic bulk heterojunction solar cells", Special Issue Organic Photovoltaics, Progress in Photovoltaics, Research and Applications. Status: ingediend en aanvaard mits kleine aanpassingen.
- [27] B. Minnaert, M. Burgelman, "Influence of the energy levels on the efficiency of organic bulk heterojunction solar cells". Status: gepresenteerd en ingediend voor de Proceedings van de "22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition", Milano, Italy, 3-7 Sept. 2007



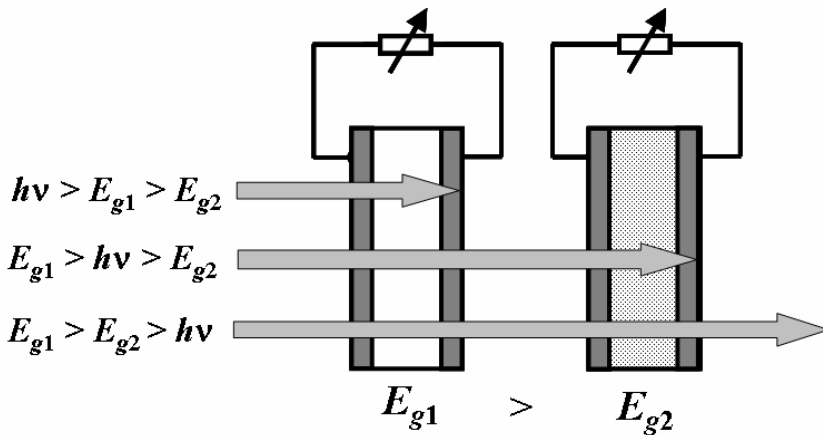
## Hoofdstuk 7: Rendementsstudie van de organische tandemzonnecel

### 7.1 Tandemzonnecellen

Het zonlicht bestaat uit een breed spectrum aan frequenties  $\nu$ , en dus aan fotonenergieën  $h\nu$ . Een materiaal met een kleine bandgap  $E_g$  kan fotonen met veel uiteenlopende energieën absorberen, en zodoende worden vele elektron - gat paren gecreëerd. Maar een groot deel van de geabsorbeerde energie  $h\nu$  gaat verloren wanneer de elektronen en gaten door thermalisatie terugvallen naar respectievelijk de bodem van de conductieband en de top van de valentieband. Enkel het deel  $E_g$  van de energie  $h\nu$  is nuttig in een anorganische zonnecel. De rest gaat verloren. Omgekeerd zullen materialen met een grote bandgap weinig fotonen absorberen, maar elk van de geabsorbeerde fotonen zal aanleiding geven tot een grotere nuttige energie, gelijk aan de bandgap  $E_g$ . Dit wordt het “stroom-spanningsdilemma” genoemd, en bespraken we reeds in paragraaf 6.2.1.

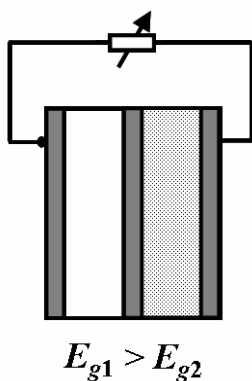
Een manier om beter van het zonnenspectrum te kunnen profiteren, en dus het rendement van fotonvoltaïsche cellen te verhogen, is verschillende zonnecellen in een rij na elkaar te plaatsen (figuur 7.1). De absorber van de eerste zonnecel in de rij heeft een grote bandgap  $E_{g1}$ . Hoogenergetische fotonen met een energie groter dan  $E_{g1}$  worden geabsorbeerd door deze eerste cel, en geven ideaal in een anorganische zonnecel aanleiding tot een nuttige energie  $E_{g1}$ . Een tweede zonnecel met een kleinere bandgap  $E_{g2}$  absorbeert de laagenergetische fotonen met een energie tussen  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$ , die leiden tot een nuttige energie  $E_{g2}$ . Fotonen met een energie lager dan  $E_{g2}$  worden niet geabsorbeerd in figuur 7.1. Zo geven de hoogenergetische fotonen toch aanleiding tot een hoge energie, en worden toch ook de vele laagenergetische fotonen geabsorbeerd. De rij kan verder aangevuld worden met nog meer zonnecellen, telkens met een kleinere bandgap. Een reeks van twee zonnecellen

wordt vaak een tandemzonnecel genoemd, vanaf drie deelzonnecellen spreekt men van een multi-junctie. Uiteraard hebben beide deelcellen in een tandemzonnecel een doorzichtig voorcontact (bvb. een vingerstructuur). De eerste cel heeft bovendien een doorzichtig achtercontact opdat het licht de tweede cel zou kunnen bereiken.



Figuur 7.1: Een tandemzonnecel: de eerste deelcel absorbeert fotonen met een energie groter dan  $E_{g1}$ . De tweede deelcel absorbeert fotonen met een energie tussen  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$ . Fotonen met een energie lager dan  $E_{g2}$  worden niet geabsorbeerd.

Experimentele en commerciële tandemzonnecellen zijn gewoonlijk van het zgn. monolithische of geïntegreerde type (figuur 7.2). De deelcellen zijn daarbij als het ware aan elkaar geplakt. Dit betekent dat de cellen niet enkel optisch in serie staan, maar ook elektrisch. Er vloeit door beide cellen dan dezelfde stroom, waardoor elke deelcel afzonderlijk niet in zijn eigen optimale werkpunt kan opereren. Daarom zal een tandemcel met een monolithische structuur nooit een hoger rendement kunnen bezitten dan z'n niet-monolithische tegenhanger.



Figuur 7.2: Een tandemzonnecel in de monolithische of geïntegreerde structuur: de deelcellen staan elektrisch in serie.

Organische tandemcellen, waarbij beide deelcellen uit organische zonnecellen bestaan, werden reeds geproduceerd in verschillende laboratoria [1] [2], net zoals volledig organische multi-junctie cellen [3]. Het rendement van deze organische tandemcellen overstijgt meestal amper deze van de beste enkelvoudige organische cellen. Recent werd echter een organische zonnecel geproduceerd die een rendement haalt van ruim 6 % bij een belichting van 200 mW/cm<sup>2</sup> [4]. Ook hybride cellen, met een organische en een anorganische deelcel, zijn mogelijk, maar deze laten we in dit hoofdstuk buiten beschouwing.

## ***7.2 Eén bandgap in elke deelcel van de tandemzonnecel***

We bekijken eerst, zoals we ook voor een enkelvoudige cel gedaan hebben in het vorige hoofdstuk, een zonnecel waaruit het actieve materiaal van een deelcel uit één bandgap bestaat (bvb. een anorganische zonnecel), en breiden deze dan uit naar een organische zonnecel.

### 7.2.1 Ideaal scenario

We beschouwen een tandemstructuur die bestaat uit twee afzonderlijke (enkelvoudige) zonnecellen (zie figuur 7.1). Elke enkelvoudige cel bestaat uit slechts één actief materiaal met respectievelijk een bandgap  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$  (bvb. een anorganische tandemcel) met  $E_{g1} > E_{g2}$  (zie inzet van figuur 7.3). De cel met de grootste bandgap ligt aan de voorkant, de zonzijde. We maken analoge veronderstellingen als in het vorige hoofdstuk: (i) elk foton met een energie  $h\nu$  groter dan de bandgap  $E_{g1}$  wordt geabsorbeerd door de eerste cel, en geeft aanleiding tot een nuttige energie  $E_{g1}$ . (ii) elk foton met een energie  $h\nu$  tussen  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$  wordt door de tweede cel geabsorbeerd, en leidt tot een nuttige energie  $E_{g2}$ . (iii) fotonen met een energie  $h\nu$  lager dan  $E_{g2}$  worden volledig doorgelaten. De maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  wordt dan gegeven door:

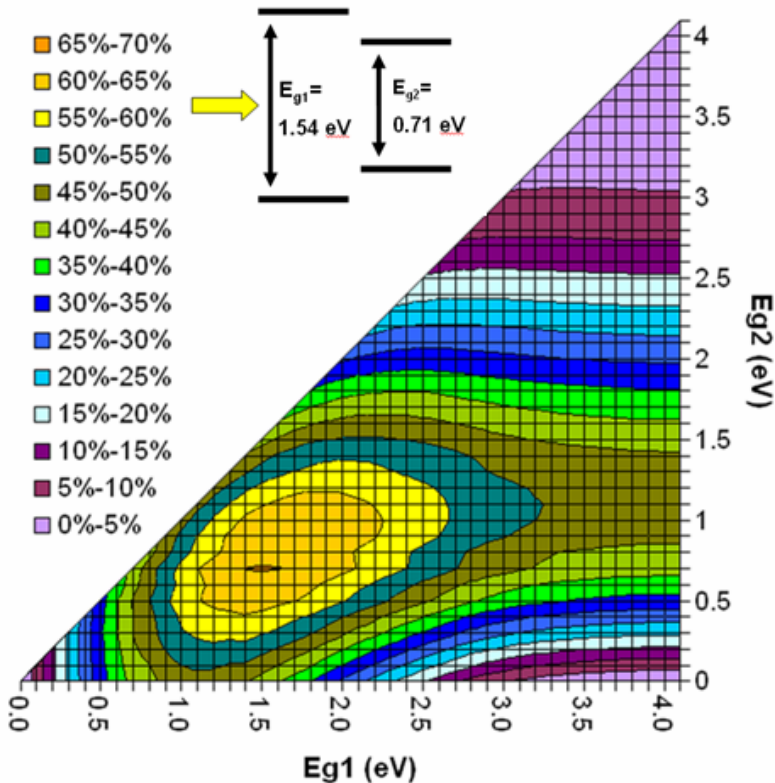
$$\eta_{max} = \frac{E_{g1} \int_{E_{g1}}^{\infty} N(E) dE + E_{g2} \int_{E_{g2}}^{E_{g1}} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE}, \quad \text{met } E_{g1} > E_{g2} \quad (7.1)$$

met  $N(E)$  de fotonflux. Met de veronderstellingen die we zopas gemaakt hebben, beschouwen we een tandemconfiguratie waarbij de cellen elektrisch niet verbonden zijn, dus een niet-monolithische structuur.

Vergelijk  $\eta_{max}$  met vergelijking (6.2), en merk op dat een tweede term werd toegevoegd in de teller, die de opbrengst van de tweede cel voorstelt. Het optimale rendement van 65,4 % wordt bereikt met een configuratie van  $E_{g1} = 1,54$  eV en  $E_{g2} = 0,71$  eV (figuur 7.3). Het maximum is vrij breed, wat toelaat dat de waarden van de bandgaps voor optimale cellen niet zo strikt hoeven te zijn. (We merken op dat een geschikt organisch zonnecelmateriaal met een bandgap van 0,7 eV (nog) niet bestaat.) Vergelijking met het maximum van 48,7 % voor de enkelvoudige junctie in het ideale scenario leert dat het



toevoegen van een tweede cel een relatieve rendementswinst geeft van 1/3.

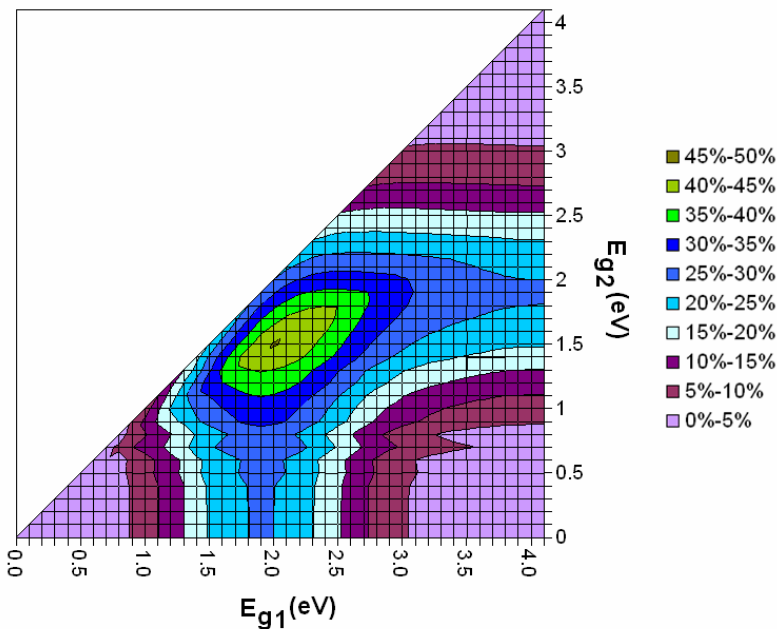


Figuur 7.3: De efficiëntie  $\eta_{max}$  voor het ideale scenario van een tandemzonnecel met bandgaps  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$ . Een optimum van 65,4 % wordt bereikt bij  $E_{g1} = 1,54 \text{ eV}$  en  $E_{g2} = 0,71 \text{ eV}$  (zie inzet).

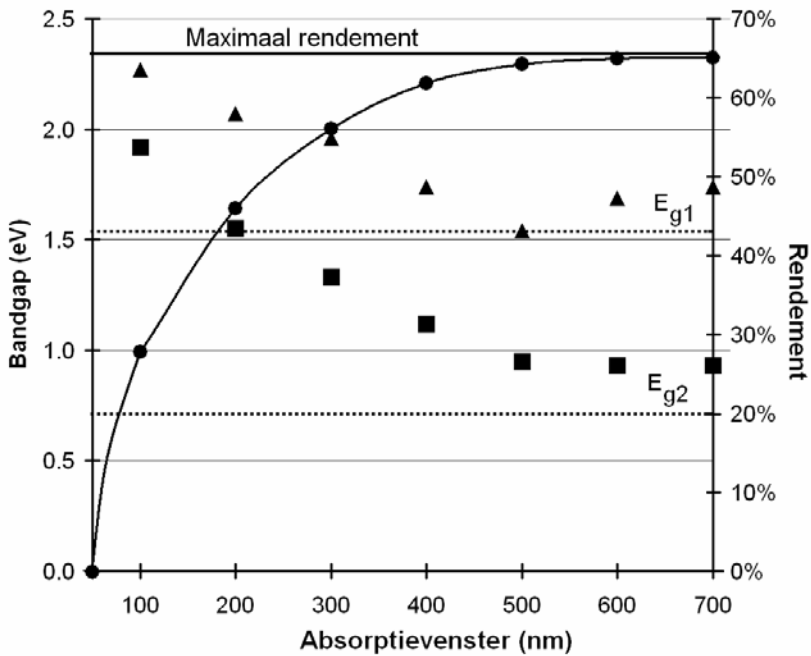
## 7.2.2 Niet-ideaal scenario

We beschouwen nu een smal absorptievenster vermits dit karakteristiek is voor organische materialen (zie paragraaf 6.2.2). Voor de eenvoud veronderstellen we in dit hoofdstuk dat beide deelcellen van de tandemstructuur hetzelfde absorptievenster bezitten in nm. Figuur 7.4 toont het rendement in functie van de bandgaps voor een cel met een

absorptievenster van 200 nm. Vergelijk met figuur 7.3, en merk op dat de optimale bandgaps verschoven zijn van  $E_{g1} = 1,54$  eV en  $E_{g2} = 0,71$  eV voor een volledige absorptieband naar  $E_{g1} = 2,07$  eV en  $E_{g2} = 1,55$  eV voor een absorptievenster van 200 nm. Net zoals bij een enkelvoudige zonnecel verschuift de optimale bandgap naar hogere energieën bij smallere absorptievensters (figuur 7.5). Dit is een geruststellend resultaat, vermits we er in vorig hoofdstuk reeds op gewezen hadden dat de productie van geschikte organische materialen met een kleine bandgap voor fotonvoltaïsche toepassingen moeilijk is.



Figuur 7.4: Het rendement  $\eta_{max}$  voor het ideale scenario van een tandemzonnecel met bandgaps  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$ , en een absorptievenster voor beide deelcellen van 200 nm. Een optimum van 46 % wordt bereikt bij  $E_{g1} = 2,07$  eV en  $E_{g2} = 1,55$  eV.



Figuur 7.5: De efficiëntie  $\eta_{max}$  (●) in het ideale scenario voor een tandemzonnecel in functie van de breedte van het absorptievenster. De volle horizontale lijn duidt de maximale bereikbare efficiëntie aan bij een volledige absorptieband. Merk op dat voor een absorptievenster van respectievelijk 400 nm en 500 nm, reeds 95 % en 98 % van de maximaal bereikbare efficiëntie wordt bereikt. Ook de optimale bandgap  $E_{g1}$  (▲) en  $E_{g2}$  (■) worden uitgezet in functie van het absorptievenster. De onderbroken horizontale lijnen duiden de optimale bandgaps  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$  aan bij een volledige absorptieband.

Voor een absorptievenster van respectievelijk 400 en 500 nm, wordt reeds 95 % en 98 % van de maximaal bereikbare efficiëntie (bij een volledige absorptieband) bereikt (figuur 7.5). Daarom heeft het geen zin tijd te steken in het ontwikkelen van materialen met een absorptievenster breder dan 400 nm, vermits er nauwelijks rendementswinst kan behaald worden door een

breder absorptievenster. De optimale bandgaps bij een voldoende groot absorptievenster van 400 nm zijn  $E_{g1} = 1,7$  eV en  $E_{g2} = 1,1$  eV. Vooral de tweede bandgap is gelukkig aanzienlijk hoger dan de ideale lage bandgap van 0,7 eV bij een volledige absorptieband.

	Enkelvoudige zonnecel		Tandem zonnecel		
	$\eta$ (%)	$E_g$ (eV)	$\eta$ (%)	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
<b>Eén actief materiaal (/deelcel)</b>					
Ideaal scenario	48,7	1,1	65,4	1,5	0,7
Realistisch scenario	6,4	1,9	11,6	2,1	1,6
Optimistisch scenario	17,4	1,5	27,3	1,7	1,1
<b>Twee actieve materialen (/deelcel)</b>					
Ideaal scenario	39,7	1,1	54,0	1,7	0,9
Realistisch scenario	5,8	1,9	10,1	2,0	1,5
Optimistisch scenario	15,2	1,6	23,2	1,7	1,1

Tabel 7.1: De maximale bereikbare rendementen in het ideale, realistische en optimistische scenario voor een enkelvoudige zonnecel, en een tandemzonnecel. Ook de optimale bandgap van het absorber materiaal is gegeven. Voor de situatie met twee actieve materialen werd een LUMO-verschil van 0,2 eV tussen donor en acceptor ondersteld.

Op figuur 7.5 is te zien hoe de optimale bandgap afneemt wanneer het absorptievenster breder wordt. Echter, we merken dat voor 600 nm en 700 nm de optimale bandgap  $E_{g1}$  van de eerste cel opnieuw toeneemt. Na simulaties blijkt de oorzaak de vorm van het zonnenspectrum te zijn. De putten in het zonnenspectrum (zie figuur 1.7), veroorzaakt doordat sommige gassen in de atmosfeer bepaalde banden in het spectrum absorberen, zorgen ervoor dat de optimale bandgap een beetje toeneemt bij bredere absorptievensters. Indien men een gladde benadering van het zonnenspectrum zou beschouwen, dan zou de

optimale bandgap  $E_{gl}$  ook afnemen bij absorptievensters van 600 nm of meer.

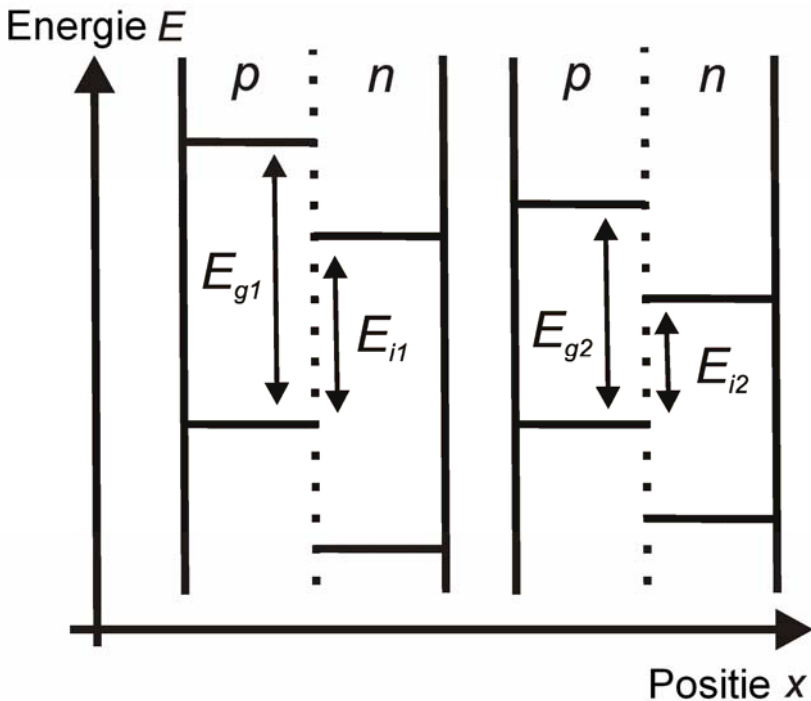
Om een idee te krijgen van het maximaal bereikbare rendement in minder ideale situaties, beschouwen we opnieuw onze twee scenario's uit het vorige hoofdstuk, waarbij we voor het gemak onderstellen dat beide deelcellen van de tandemstructuur dezelfde  $QE$ ,  $FF$  en  $f$  hebben (in de praktijk zal dit uiteraard nooit het geval zijn). In het eerste scenario, met realistische waarden, wordt een maximaal rendement van 11,6 % mogelijk. In ons tweede scenario, met optimistische, toekomstige waarden, wordt een rendement van 27,3 % bereikt (zie tabel 7.1 voor een overzicht).

### 7.3 Organische tandemzonnecel

We beschouwen nu een tandem zonnecel waarbij beide enkelvoudige cellen organische zonnecellen zijn (figuur 7.6). We veronderstellen, zoals in het vorige hoofdstuk, dat in elke deelcel slechts één materiaal het licht absorbeert (namelijk het  $p$ -materiaal). We maken dezelfde veronderstellingen als hierboven, maar nu leidt elk geabsorbeerd foton tot een nuttige energie gelijk aan de interface bandgap  $E_i$  van de cel waar het foton werd geabsorbeerd. De maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  wordt nu gegeven door:

$$\eta_{max} = \frac{E_{i1} \int_{E_{g1}}^{\infty} N(E) dE + E_{i2} \int_{E_{g2}}^{E_{g1}} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE}, \quad \text{met } E_{g1} > E_{g2} \quad (7.2)$$

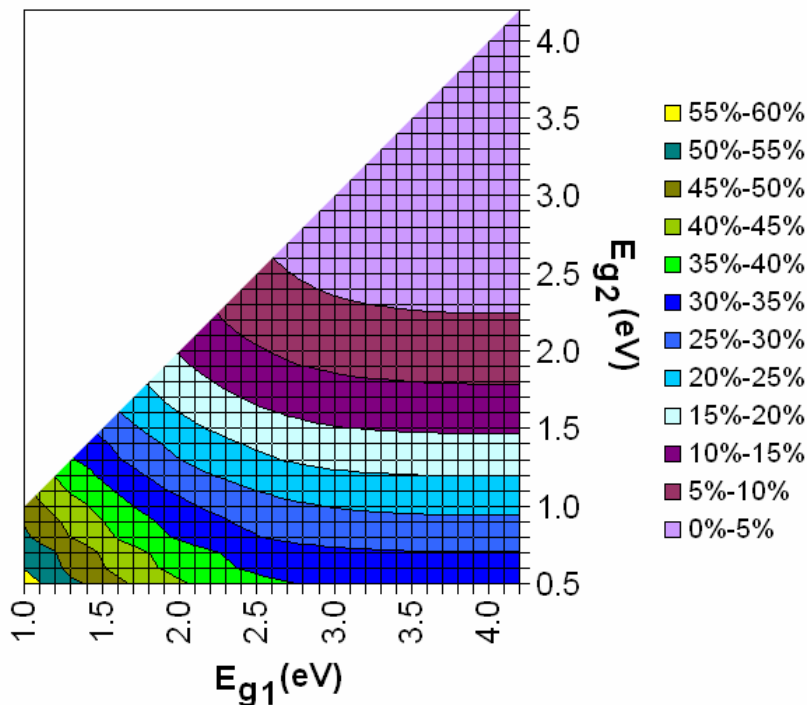
Merk op dat wanneer  $E_{i1} = E_{i2}$ , het rendement  $\eta_{max}$  (uiteraard) hetzelfde is als dat van een enkelvoudige zonnecel met een bandgap  $E_{g2}$ .



Figuur 7.6: het schematische energiebanddiagram van een organische bulk heterojunctie tandemzonnecel. Enkel het  $p$ -type materiaal (de donor) absorbeert licht. De onderlinge positie van de deelcellen is niet van belang, vermits de deelcellen enkel optisch, en niet elektrisch in serie staan.

In figuur 7.7 and 7.8 is de maximale efficiëntie  $\eta_{max}$  voor een tandemcel met bandgaps  $E_{g1}$  and  $E_{g2}$  afgebeeld voor situaties waar  $E_{i1}$  respectievelijk groter en kleiner is dan  $E_{i2}$ . Hoe groter  $E_{g2}$ , hoe lager de efficiëntie, omdat minder fotonen worden geabsorbeerd door de tweede cel. Hoe groter de bandgap van de eerste cel  $E_{g1}$ , hoe minder fotonen worden geabsorbeerd door de eerste cel. Echter, bij een constante  $E_{g2}$  worden meer fotonen geabsorbeerd door de tweede cel als  $E_{g1}$  groter wordt. Dit betekent dat hoe groter  $E_{g1}$ , hoe lager de efficiëntie van de zonnecel als  $E_{i1} > E_{i2}$ , en vice versa wanneer  $E_{i1} < E_{i2}$ . Wanneer  $E_{i1} < E_{i2}$  geldt dat, hoe meer fotonen geabsorbeerd worden door de tweede deelcel, hoe groter het rendement van de zonnecel.

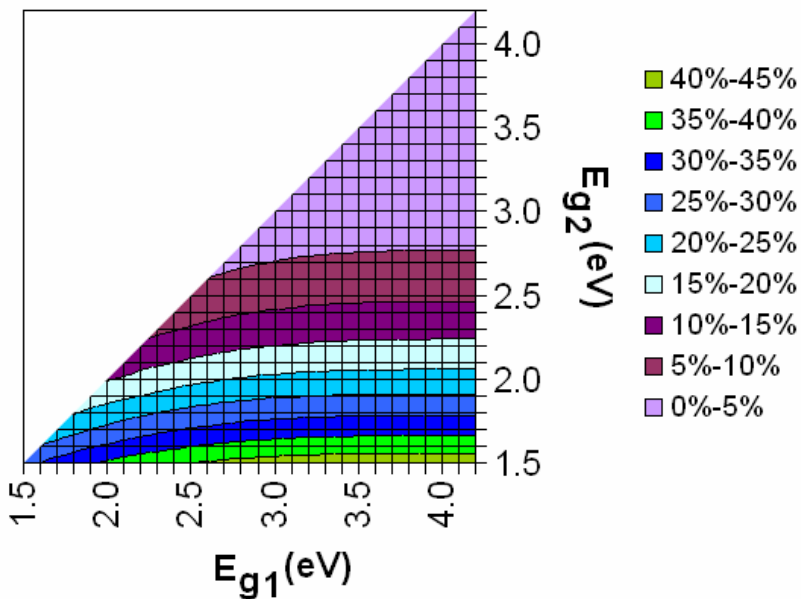
Dit betekent dat in dit geval de eerste deelcel overbodig, en zelfs nadelig is. Hieruit kunnen we concluderen dat voor een tandemzonnecel, de interface bandgap  $E_{i1}$  van de eerste deelcel groter dient te zijn dan de interface bandgap  $E_{i2}$  van de tweede deelcel (net zoals voor de bandgap van de absorbers moet gelden dat  $E_{g1} > E_{g2}$ ).



Figuur 7.7: Het rendement  $\eta_{max}$  in het ideale scenario voor een tandemzonnecel met absorberbandgaps  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$  en interface bandgaps  $E_{i1} = 1,0$  eV en  $E_{i2} = 0,5$  eV.

Het hoogste rendement wordt opnieuw behaald (zoals bij de enkelvoudige cel, paragraaf 6.3.2) wanneer de LUMO's van beide  $p$ -materialen zo dicht mogelijk bij de LUMO's van hun naburige  $n$ -materialen liggen. De maximale efficiëntie van 65,4 % wordt bereikt bij  $E_{g1} = 1,54$  eV and  $E_{g2} = 0,71$  eV (net als in figuur 7.3). Opnieuw is echter een voldoende groot verschil tussen de LUMO's van elke deelcel noodzakelijk voor

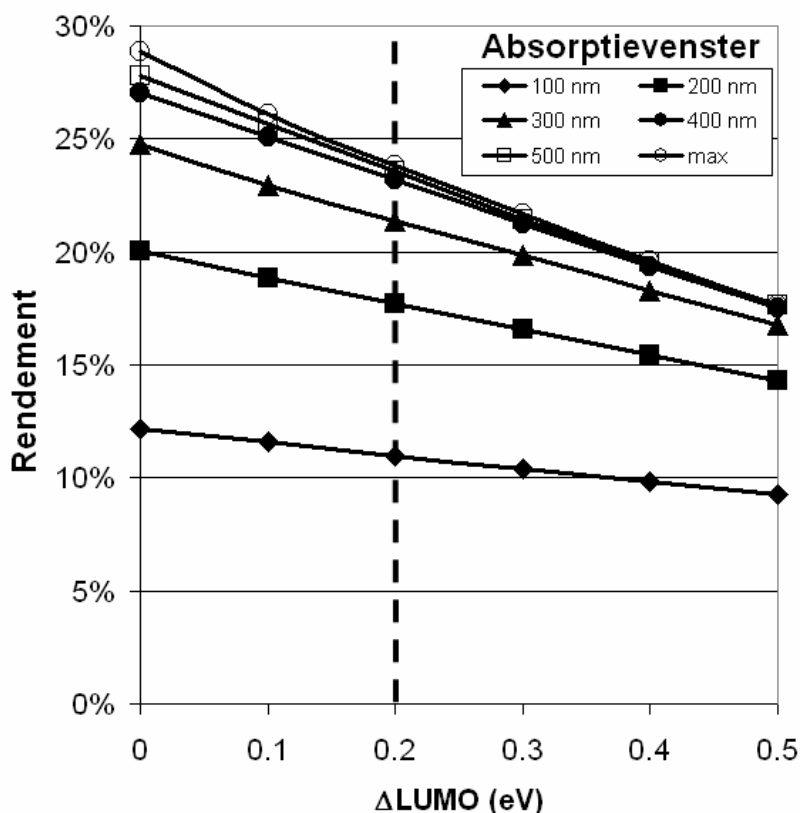
excitondissociatie. We veronderstellen voor de eenvoud dat beide deelcellen van de tandemstructuur hetzelfde LUMO-verschil en absorptievenster hebben. Bij een volledige absorptieband leidt elk additioneel verschil van 0,1 eV tussen de LUMO's tot 10 % relatief rendementsverlies (zie figuur 7.9 voor het optimistische scenario). We veronderstellen opnieuw voor organische zonnecellen dat een LUMO-verschil van 0,2 eV noodzakelijk is. Enkel en alleen wegens dit noodzakelijke LUMO-verschil, daalt de maximale efficiëntie in het ideale scenario van 65,4 % tot 54,0 % voor een organische bulk heterojunctie tandemcel. Dit betekent dat een organische tandemcel onmiddellijk 17 % relatief verliest in vergelijking met z'n anorganische tegenhanger, enkel en alleen omwille van de moeilijke excitondissociatie. De beschouwingen uit paragraaf 7.1 over de optimale bandgap blijven geldig.



Figuur 7.8: Het rendement  $\eta_{max}$  in het ideale scenario voor een tandemzonnecel met absorberbandgaps  $E_{g1}$  en  $E_{g2}$ , en interface bandgaps  $E_{i1} = 1,0$  eV en  $E_{i2} = 1,5$  eV.



We beschouwen opnieuw onze twee niet-ideale scenario's. In het realistische scenario (nl. beide cellen hebben een absorptievenster van 200 nm,  $QE = 70\%$ ,  $FF = 60\%$ ,  $f = 60\%$ ) is een maximaal rendement van 10,1 % mogelijk voor een organische bulk heterojunctie zonnecel. In het optimistische scenario (nl. beide cellen hebben een absorptievenster van 400 nm,  $QE = 90\%$ ,  $FF = 70\%$ ,  $f = 70\%$ ) wordt de 20 % - drempel gebroken met een maximaal bereikbare efficiëntie van 23,2 %. Tabel 7.1 geeft een overzicht van de rendementen en de optimale bandgaps.



Figuur 7.9: Het rendement  $\eta_{max}$  in het optimistische scenario In functie van het LUMO-verschil voor verschillende absorptievensters. De onderbroken lijn duidt de empirische drempel van 0,2 eV aan.

Tenslotte wensen we, vermits we dit ook in het vorige hoofdstuk besproken hebben voor de enkelvoudige cel, de situatie te vermelden waar zowel de donor als de acceptor licht absorberen. Er zijn dan in een organische tandemcel vier absorbers: de donor en acceptor van de eerste deelcel, en deze van de tweede deelcel. De conclusie uit het vorige hoofdstuk voor de enkelvoudige zonnecel blijft gelden voor de tandemcel: wanneer zowel donor als acceptor licht absorberen, is de maximaal bereikbare efficiëntie dezelfde als in het geval waarbij enkel bvb. de donor absorbeert, maar hogere rendementen worden bereikt voor materialen met niet-optimale energieniveaus. Met onze veronderstellingen worden de voorwaarden waaraan de tandemcel dient te voldoen dan:

$$\begin{aligned} \min(E_{g,p1}, E_{g,n1}) &> \min(E_{g,p2}, E_{g,n2}) \\ E_{i1} &> E_{i2} \end{aligned} \quad (6.3)$$

waarbij de subscripten  $p$  en  $n$  op donor en acceptor duiden, en 1 en 2 op de voorste en achterste deelcel.

## 7.4 Conclusies

Een tandemzonnecel, bestaande uit twee deelcellen, kan in het ideale geval maximaal een rendement van 65,4 % bereiken, bij bandgaps van  $E_{g1} = 1,54$  eV en  $E_{g2} = 0,71$  eV. Vergeleken met het maximum voor een enkelvoudige zonnecel, is dit een rendementswinst van 1/3 relatief. Bij een tandemzonnecel echter is een absorptievenster van 400 nm voldoende, waardoor de optimale bandgaps naar hogere energieën verschuiven:  $E_{g1} = 1,7$  eV en  $E_{g2} = 1,1$  eV. De hoogste efficiëntie wordt opnieuw bereikt wanneer de LUMO's van beide  $p$ -type materialen zo dicht mogelijk liggen bij de LUMO's van hun naburige  $n$ -type materialen. Dit LUMO-verschil moet wel voldoende groot zijn om excitondissociatie mogelijk te maken in de organische zonnecel. Indien we dit verschil gelijk stellen aan de empirische drempel van 0,2 eV (hoofdstuk 5), dan daalt het celrendement 17 % relatief, vergeleken met een cel zonder LUMO-verschil.

We toonden aan dat voor een tandemstructuur het noodzakelijk is dat de interface bandgap  $E_{i1}$  van de eerste deelcel groter dient te zijn dan de interface bandgap  $E_{i2}$  van de tweede deelcel. In het realistische scenario zou 10 % haalbaar moeten zijn, terwijl in het optimistische scenario 23 % mogelijk wordt. Deze resultaten worden gepubliceerd in [5].

## 7.5 Referenties

- [1] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, P.W.M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 1897
- [2] A.G.F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 073519
- [3] K. Triyanaa, T. Yasudaa, K. Fujitaa, T. Tsutsuia, *Thin Solid Films* 477 (2005) 198
- [4] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, *Science* Vol. 317, 5835 (2007), 222
- [5] B. Minnaert, M. Burgelman, “Efficiency potential of organic bulk heterojunction solar cells”, *Special Issue Organic Photovoltaics, Progress in Photovoltaics, Research and Applications*. Status: ingediend en aanvaard mits kleine aanpassingen



## Hoofdstuk 8: Conclusies

We besluiten dit proefschrift met een beknopt overzicht van de belangrijkste verwezenlijkingen. In hoofdstuk twee karakteriseerden we een organische zonnecel met een rendement van 1,3 % in het zonnecellabo van de Universiteit Gent.

In hoofdstuk drie ontwikkelden we modellen die toepasbaar zijn op nanogestructureerde zonnecellen in het algemeen. We startten daartoe op microscopische schaal met het concept van de eenheidscel die we gebruikten om op macroscopische schaal een nanogestructureerde zonnecel voor te stellen met enerzijds een netwerkmodel, en anderzijds een effectief medium model. Het netwerkmodel heeft het voordeel dat het intuïtief is, terwijl het effectieve medium model makkelijk toe te passen is met een numerieke zonnecelsimulator. We toonden aan dat beide modellen equivalent zijn met elkaar. Op basis van deze modellen bewezen we dat, bij belichting vanaf de  $p$ -zijde, de weerstand van het  $n$ -netwerk niet cruciaal is, en zelfs gunstig kan zijn, terwijl weerstand in het  $p$ -netwerk erg ongunstig is voor de cel. Dit kan een verklaring vormen voor de slechtere prestatie van “droge” of vastestof zonnecellen, vergeleken met “natte” of Grätzel cellen.

Onze modellen geven aan dat de efficiëntie monotoon stijgt met toenemende mobiliteit van de ladingsdragers. Verder toonden we aan dat de zwakke absorptie van de zonnestraling een oorzaak is van het povere rendement. We onderzochten de invloed van de celdikte en van de absorptiekenmerken. Een dikkere cel dan deze die we gekarakteriseerd hebben, zou het rendement doen toenemen met bijna een kwart, vermits meer licht zou geabsorbeerd worden. Verder merkten we op dat de optimale dikte verschuift naar grotere waarden naarmate de mobiliteit van de ladingsdragers toeneemt.

In hoofdstuk vier breidden we het standaard halfgeleider-modellieren van zonnecellen uit met excitonen. Onze numerieke berekeningen toonden aan dat de cellen goed kunnen presteren, zelfs als het licht enkel excitonen en geen vrije elektron-gat paren genereert. De voorwaarden daarvoor zijn dat er voldoende excitondissociatie plaatsvindt (waar ook in de cel) en dat zowel de elektron- als de excitondiffusielengte groter zijn dan de dikte van de eenheidscel.

Via een empirische studie van verschillende bulk heterojunctie zonnecellen kwamen we in hoofdstuk vijf tot de conclusie dat niet de openklemspanning, maar de kortsluitstroom de beperkende factor is om met de huidige stand van de technologie hogere rendementen te bereiken. Verder bepaalden we een empirische drempel (nl. 0,2 eV) tussen de LUMO's van donor en acceptor die noodzakelijk is voor de dissociatie van het exciton naar een vrij elektron-gat paar. Omwille van de verschillende technologische toestand van de cellen, werd geen relatie gevonden tussen de openklemspanning en de interface bandgap.

In hoofdstuk zes bestudeerden we één van de belangrijkste knelpunten voor de doorbraak van organische zonnecellen: het rendement. We gingen op zoek naar de bovengrens voor het rendement van de enkelvoudige organische cel, niet zozeer om een getal te plakken op deze bovengrens, maar wel om uit deze berekeningen een idee te krijgen hoe de ideale organische zonnecel eruit moet zien. Zo willen we materiaalontwikkelaars een leidraad geven voor het produceren van de ideale fotonvoltaïsche materialen.

We toonden aan dat voor organische materialen rekening moet gehouden worden met een beperkt absorptievenster, waardoor de ideale bandgap hogere waarden aanneemt dan de 1,1 eV die geldt voor anorganische materialen. Dit is goed nieuws vermits de productie van geschikte organische lage-bandgap materialen problemen met zich meebrengt.

Omdat een bulk heterojunctie organische zonnecel niet uit één, maar uit twee actieve materialen bestaat, berekenden we data voor vele HOMO-LUMO-combinaties. Een belangrijke conclusie is dat het hoogste rendement wordt bereikt wanneer de LUMO van het *n*-materiaal zo dicht mogelijk gelegen is bij de LUMO van het *p*-materiaal. We stelden ook vast dat wanneer niet één, maar beide materialen licht absorberen, de maximaal bereikbare efficiëntie dezelfde is als in het geval waarbij slechts één materiaal licht absorbeert. Hogere rendementen worden echter bereikt voor materialen met niet-optimale energieniveaus.

Tenslotte hielden we nog rekening met het obligate LUMO-verschil, nodig voor excitondissociatie. Dit leidt onmiddellijk tot een relatief rendementsverlies van 18 %. Indien we alle niet-idealiteiten in beschouwing nemen, leidt een realistisch en een optimistisch scenario respectievelijk tot een rendement van 5,8 % en 15,2 %, bij respectievelijk ideale bandgaps van 1,9 en 1,6 eV.

Deze resultaten geven aan dat organische bulk heterojunctie zonnecellen het potentieel hebben om de grens van de 10 % efficiëntie te doorbreken, wat wenselijk is om commercieel door te breken. Dit kan echter enkel gebeuren door het ontwikkelen van geschikte materiaalcombinaties waarbij het LUMO-verschil tussen donor en acceptor zo klein mogelijk is, terwijl er toch nog voldoende excitondissociatie mogelijk blijft.

In hoofdstuk zeven tenslotte bestudeerden we organische tandem zonnecellen. Een tandemzonnecel, bestaande uit twee deelcellen, kan in het ideale geval maximaal een rendement van 65,4 % bereiken, bij bandgaps van  $E_{g1} = 1,5$  eV en  $E_{g2} = 0,7$  eV. Vergeleken met het maximum voor een enkelvoudige zonnecel, is dit een rendementswinst van 1/3 relatief. Bij een tandemzonnecel echter is een absorptievenster van 400 nm voldoende, waardoor de optimale bandgaps naar hogere energieën verschuiven:  $E_{g1} = 1,7$  eV en  $E_{g2} = 1,1$  eV. De hoogste efficiëntie wordt opnieuw bereikt wanneer de LUMO's van beide *p*-type materialen zo dicht mogelijk liggen bij de LUMO's van hun naburige *n*-type materialen. Dit LUMO-verschil moet

wel voldoende groot zijn om excitondissociatie mogelijk te maken in de organische zonnecel. Indien we dit verschil gelijk stellen aan de empirische drempel van 0,2 eV, dan daalt het celrendement 17 % relatief, vergeleken met een cel zonder LUMO-verschil. Ook toonden we aan dat het voor een tandemstructuur noodzakelijk is dat de interface bandgap  $E_{i1}$  van de eerste deelcel groter is dan de interface bandgap  $E_{i2}$  van de tweede deelcel. In een realistisch scenario zou 10 % haalbaar moeten zijn, terwijl in een optimistisch scenario 23 % mogelijk wordt.

Op basis van de studies in dit proefschrift en op de vooruitgang in rendement die organische cellen door het intensieve onderzoek reeds gemaakt hebben, is de auteur ervan overtuigd dat plastic zonnecellen op termijn zullen doorbreken. Er is fundamenteel geen enkele reden waarom op middellange termijn organische zonnecellen geen 10 % efficiëntie zouden kunnen halen. Natuurlijk dient ook de snelle degradatie van de organische materialen aangepakt te worden. Deze stabiliteitsproblemen vormen echter geen fundamenteel probleem, maar eerder een technologisch probleem dat, mits een goede inkapseling en uitgebreider onderzoek naar stabielere materialen, geen groot obstakel zou mogen vormen. Het is echter nog te vroeg om te voorspellen of plastic zonnecellen enkel in nichemarkten zullen verschijnen, of binnenkort op ieders dakpannen zullen liggen.



*Alles is relatief*

